

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

**Estudio de los fenómenos de volatilización - excitación que
afectan a la eficiencia de los reguladores espectroquímicos
aplicados al análisis de minerales de uranio**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

José Pedro Díaz-Guerra González

DIRECTOR:

Miguel Roca Adell

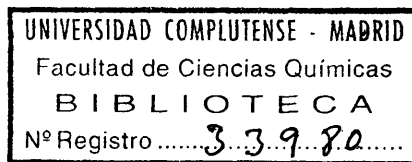
Madrid, 2015

ESTUDIO DE LOS FENOMENOS DE
VOLATILIZACION-EXCITACION QUE AFECTAN
A LA EFICIENCIA DE LOS REGULADORES
ESPECTROQUIMICOS APLICADOS AL
ANALISIS DE MINERALES DE URANIO

TESIS

Para aspirar al grado de
DOCTOR en CIENCIAS QUIMICAS

presentada por
JOSE PEDRO DIAZ-GUERRA GONZALEZ



JUNTA DE ENERGIA NUCLEAR
MADRID, MAYO 1977

A

Conchita

Carlos, Javier y David

I N D I C E

1. INTRODUCCION	1
2. APARATOS Y PRODUCTOS	7
3. ESTUDIO DE LOS METODOS ANALITICOS	9
3.1. <u>Determinación de los elementos mayores consti-</u> <u>tuyentes por espectroscopía óptica de emisión</u> <u>de lectura directa</u>	9
3.1.1. Introducción	9
3.1.2. Selección de las dimensiones del ánodo ...	11
3.1.3. Estudio de los efectos de matriz	16
3.1.4. Acción de los patrones internos y obtención de las curvas de calibrado	26
3.1.5. Exactitud y precisión	30
3.1.6. Análisis de las muestras	32
3.2. <u>Determinación del uranio por espectrometría de</u> <u>fluorescencia de rayos X</u>	34
3.2.1. Introducción	34
3.2.2. Consideraciones previas	35
3.2.3. Condición de espesor infinito	37
3.2.4. Corrección de los efectos de absorción ...	39
3.2.5. Influencia del tamaño de partícula	42
3.2.6. Obtención de la recta de calibrado	43
3.2.7. Análisis de las muestras	45
4. ESTUDIO DE LOS FENOMENOS DE VOLATILIZACION-EXCITA- CION	46
4.1. <u>Evaluación de los parámetros y procesos funda-</u> <u>mentales en arco de corriente continua</u>	46

4.1.1. Introducción	46
4.1.2. Estudio de las condiciones de equivalencia de los generadores	47
4.1.3. Influencia de la aspiración, refrigeración y reajuste de la distancia entre los electrodos	49
4.1.4. Variaciones de la intensidad de las líneas espectrales en función del tiempo	53
4.1.5. Medida de la diferencia de potencial entre los electrodos	57
4.1.6. Agotamiento de la carga del ánodo	61
4.1.7. Proceso de difusión de especies en el ánodo	63
4.1.8. Reacciones termoquímicas. Identificación de productos de reacción mediante difracción de rayos X	69
4.1.9. Temperatura del plasma	75
4.1.10 Concentración y presión electrónica del plasma. Grado de ionización	84
4.1.11 Proceso de transporte y eficiencia de emisión de las líneas espectrales	92
4.2. <u>Estudio de la mezcla reguladora Li_2CO_3:grafito</u>	101
4.2.1. Mecanismo de volatilización-excitación ..	101
4.2.1.1. Curva de volatilización-excitación del litio y variación de la tensión entre los electrodos	102
4.2.1.2. Velocidad de agotamiento de la carga ..	105
4.2.1.3. Difusión del litio	106
4.2.1.4. Medida de los parámetros del plasma ..	112
4.2.1.5. Discusión	130
4.2.2. Influencia sobre las curvas intensidad-tiempo de los elementos mayores constituyentes y de los patrones internos. Identificación de productos de reacción	135

4.2.3. Estudio de la eficiencia de emisión de la línea Na I 3302,37	140
4.3. <u>Estudio de la mezcla reguladora SrCO₃:grafito.</u>	149
4.3.1. Mecanismo de volatilización-excitación ..	149
4.3.1.1. Curva de volatilización-excitación del estroncio y variación de la tensión en- tre los electrodos	150
4.3.1.2. Velocidad de agotamiento de la carga ..	153
4.3.1.3. Difusión del estroncio	154
4.3.1.4. Medida de los parámetros del plasma ...	156
4.3.1.5. Discusión	165
4.3.2. Influencia sobre las curvas intensidad-tiem- po de los elementos mayores constituyentes y de los patrones internos. Identificación de productos de reacción	169
4.4. <u>Estudio de la mezcla reguladora GeO₂:grafito .</u>	175
4.4.1. Mecanismo de volatilización-excitación ...	175
4.4.1.1. Curva de volatilización-excitación del germanio y variación de la tensión entre los electrodos	175
4.4.1.2. Velocidad de agotamiento de la carga ..	178
4.4.1.3. Difusión del germanio	181
4.4.1.4. Medida de los parámetros del plasma ...	182
4.4.1.5. Discusión	197
4.4.2. Influencia sobre las curvas intensidad-tiem- po de los elementos mayores constituyentes y de los patrones internos. Identificación de productos de reacción	200
4.4.3. Estudio de las eficiencias de emisión de las líneas analíticas	205

4.4.3.1. Efecto general de la matriz alcalina CaCO ₃ :K ₂ CO ₃ :Na ₂ CO ₃	205
4.4.3.2. Efecto de la matriz alcalina CaCO ₃ : K ₂ CO ₃ sobre la línea Na I 3302,37 ³	213
5. CONCLUSIONES	219
6. BIBLIOGRAFIA	227

INTRODUCCION

1. INTRODUCCION.

La existencia de materias primas constituye el principal condicionamiento para el normal desarrollo de cualquier industria. La producción de energía de origen nuclear, de tanta trascendencia en nuestro país en un futuro próximo, sigue esta regla fundamental y requiere gran número de materiales, entre los cuales figuran en lugar preferente los combustibles nucleares, especialmente el uranio.

La localización de nuevos yacimientos, que se lleva a cabo por la Junta de Energía Nuclear dentro del Plan Nacional de Exploración del Uranio, requiere cada vez estudios más completos, tanto en lo que se refiere a la extensión y profundidad de las zonas prospectadas (1) como a los métodos analíticos utilizados para la determinación de este elemento y de otros relacionados geoquímicamente con él.

El problema inicial más importante para la localización y explotación de un mineral es, sin duda, la delimitación de las regiones que tienen auténticas posibilidades. A esta misión coadyuvan de manera especial los estudios geofísicos y geoquímicos. En el caso del uranio, el conocimiento de la composición de los materiales geológicos contribuye a la caracterización químico-mineralógica de los yacimientos en estudio y explotación y, además, proporciona datos esenciales para la selección del proceso

a seguir en su beneficio. De aquí el interés que presenta la determinación de los elementos mayores constituyentes en este tipo de muestras. Actualmente, los llamados métodos químicos clásicos han sido parcialmente reemplazados en el análisis de rocas y minerales por métodos instrumentales, principalmente de espectroscopía óptica de emisión y de fluorescencia de rayos X.

La primera de estas técnicas es relativamente antigua, sin embargo, no ha perdido vigencia, habiendo evolucionado considerablemente en los últimos años. La fuente de excitación más utilizada (arco de corriente continua) es, a la vez, la más inestable y heterogénea que pueda emplearse para producir alteraciones en la estructura electrónica externa del átomo; no obstante, su gran sensibilidad y versatilidad, y las características intrínsecas del espectro emitido, han hecho de ella una herramienta de difícil sustitución en el campo del Análisis Químico Instrumental.

La relación entre la concentración de un elemento en una muestra y la intensidad de las radiaciones emitidas por éste en el plasma del arco es extraordinariamente compleja, estando condicionada por varios procesos fundamentales: reacciones termoquímicas en la carga del electrodo, volatilización de las especies, transporte de vapores en el plasma (convección, difusión y migración de partículas cargadas en el seno de un campo eléctrico), reacciones en el plasma (disociación y formación de especies moleculares),

ionización, excitación de partículas a niveles superiores y emisión propiamente dicha. Existe tal dependencia entre todos ellos, que sólo mediante grandes simplificaciones pueden considerarse individualmente.

Los métodos analíticos de espectroscopía de emisión se basan en la comparación de intensidades de líneas espectrales. Por tanto, es esencial que los procesos que controlan la producción de la radiación analítica sean idénticos en los patrones y en las muestras. Esta situación ideal se consigue en pocas ocasiones, dando lugar a efectos de matriz de distinta importancia. La solución más general de este problema consiste en la dilución con compuestos o mezclas adecuados, que controlen las características del arco, especialmente la temperatura y la presión electrónica. Estos compuestos, que reciben el nombre de reguladores espectroquímicos, han sido objeto de estudio en distintos trabajos con el fin de conocer su eficiencia. El empleo de patrones internos, convenientemente elegidos, puede contribuir a la corrección de dichos efectos de matriz; sin embargo, y a pesar de la utilización simultánea de reguladores y patrones internos, no siempre se consiguen resultados satisfactorios.

Es evidente que si la solución empírica de estos problemas resulta difícil e incompleta, el estudio de los fenómenos de volatilización-excitación que los causan es aún más arduo; no obstante, al igual que en otros campos de la ciencia, la combinación de la investigación básica y la aplicada ha dado lugar a progresos que no hubieran

sido posibles de otro modo. Las posibilidades futuras de la espectroscopía de emisión, mediante el empleo de arco de corriente continua de combustión libre, están prácticamente agotadas, pero se han abierto nuevos caminos con el concurso de fuentes de excitación más estables, para las cuales seguirán siendo válidas gran parte de las conclusiones y modelos espectrofísicos deducidos para el arco.

En los estudios descritos en esta memoria, se ha empleado la técnica de espectroscopía de emisión de lectura directa con arco de corriente continua para la determinación de los siguientes elementos, mayores constituyentes en materiales geológicos: Al, Ca, Fe, Mg, Mn, Na, P, Si y Ti. Esta técnica reúne dos ventajas importantes. En primer lugar, el detector (tubo fotomultiplicador de electrones) es más sensible y fiable que la emulsión fotográfica, debido esto último a que su respuesta es lineal para un intervalo amplio de concentraciones, en comparación con la complicada relación entre intensidad y densidad de ennegrecimiento en dicha emulsión. En segundo lugar, la rapidez de respuesta del propio detector, unida en nuestro caso al carácter multicanal del espectrómetro, permiten conseguir la realización de los análisis en tiempos satisfactorios. El principal inconveniente es el limitado número de líneas espectrales que pueden utilizarse, como consecuencia de la geometría del sistema de detección. Este hecho impide evitar, a veces, determinadas interferencias.

Como reguladores espectroquímicos se han estudiado las siguientes especies: Ag_2O , BaCO_3 , Bi_2O_3 , CuF_2 , CuO , Ga_2O_3 , GeO_2 , grafito, K_2CO_3 , $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Li_2CO_3 , Ni , PbS , Sb_2O_4 , SrCO_3 , Tl_2O_3 y ZnO . Sus respectivas eficiencias han sido evaluadas utilizando elementos de bajo potencial de ionización, los cuales producen variaciones de distinta importancia en las intensidades de las líneas analíticas. Estos efectos de matriz han sido reducidos satisfactoriamente mediante el empleo de una mezcla a partes iguales de Li_2CO_3 y SrCO_3 , excepto en el caso del fósforo, para el que se han obtenido resultados mejores con PbS .

Por otra parte, se ha investigado muy especialmente la naturaleza de los fenómenos de volatilización-excitación que condicionan las propiedades reguladoras de los compuestos Li_2CO_3 , GeO_2 y SrCO_3 . Dada la complejidad de este tipo de estudios, se han seleccionado los procedimientos más adecuados para obtener información acerca de los procesos que tienen lugar en el electrodo y en el plasma del arco. Se han estudiado las curvas de volatilización-excitación con el tiempo, la variación de la diferencia de potencial entre los electrodos, el proceso de difusión de ciertos elementos hacia el interior del ánodo, la velocidad de agotamiento de la carga anódica, la formación de productos de reacción en el seno de dicha carga, la temperatura, presión y concentración electrónicas del plasma, el grado de ionización de distintos elementos y la eficiencia de emisión de algunas líneas analíticas en relación con el proceso de transporte de material en el arco. Este último aspecto ha sido tratado desarrollando un modelo mate-

mático para calcular el cociente de las intensidades teóricas de una misma línea espectral (emitida en condiciones distintas de temperatura y concentración electrónica), el cual se compara con el obtenido empíricamente. Para la medida de los parámetros del plasma se ha utilizado un nuevo procedimiento, que consiste en la introducción de la especie termométrica y manométrica en el cátodo, empleando como referencia otras especies de gran fiabilidad, introducidas en el ánodo.

Teniendo en cuenta las características del espectro de emisión del uranio y la variable concentración de este elemento en las muestras, se ha estudiado su determinación mediante la técnica de fluorescencia de rayos X, que resulta mucho más idónea por su precisión, sensibilidad y posibilidad de automatizar los análisis. Como patrones internos o líneas de referencia correctoras de los efectos de matriz, se han estudiado distintas longitudes de onda pertenecientes al espectro primario. El empleo de la radiación $\text{MoK}\beta_{1,3}$ dispersada incoherentemente por la muestra (dispersión Compton) proporciona la corrección más completa de los efectos de absorción.

APARATOS Y PRODUCTOS

2. APARATOS Y PRODUCTOS.

- Espectrómetro de emisión de lectura directa A.R.L. (cuantómetro) de 1,5 m de radio, provisto de 41 fototubos, 30 integradores y 79 canales.
- Espectrógrafo Hilger, con prisma de cuarzo, de gran dispersión, tipo Littrow.
- Generadores "Varisource" de la firma Jarrell-Ash Company.
- Microfotómetro comparador digital Jarrell-Ash Co.
- Registro A.R.L., KL 44, modelo 72005.
- Equipo revelador Jarrell-Ash Co. "Photoprocessor", con agitación y regulación automática de temperatura.
- Espectrómetro de fluorescencia de rayos X, Philips PW 1540, manual, con generador de 2 KW, equipado con dos cristales analizadores y detectores proporcionales de flujo y de centelleo.
- Espectrómetro de fluorescencia de rayos X, Philips PW 1450 A.H.P., automático, con generador de 3 KW, cinco cristales analizadores y detectores proporcionales de flujo y de centelleo.
- Equipo de difracción de rayos X Philips Norelco, tipo 12046, con cámara de polvo de 114,6 mm de diámetro.
- Difractómetro vertical Philips PW 1050/25, con cambiador automático de muestras PW 1170/00.
- Homogeneizador "Mixer Mill", de la firma Spex Industries.

- Horno eléctrico de mufla de cuarzo, con temperatura regulable hasta 900° C.
- Pirómetro óptico de la firma Leeds and Northrup Co.
- Electrodo de grafito, de pureza espectral, Ultra Carbon Corporation.
- Polvo de grafito Ultra Carbon, tipo UCP 2.
- Productos Johnson Matthey, de pureza espectral.
- PbS Koch Light.
- U_3O_8 de pureza nuclear, obtenido a partir de nitrato de uranilo.

ESTUDIO DE LOS METODOS ANALITICOS

3. ESTUDIO DE LOS METODOS ANALITICOS.

3.1. Determinación de los elementos mayores constituyentes por espectroscopía óptica de emisión de lectura directa.

3.1.1. Introducción.

Los intentos para la determinación de elementos mayores constituyentes en minerales y rocas por vía espectroquímica se iniciaron hace unos treinta años, si bien hubo de transcurrir bastante tiempo antes que llegaran a obtenerse resultados aceptables. Con el fin de reducir los efectos debidos a la variación de composición de las muestras, se ha recurrido al empleo de diferentes reguladores espectroquímicos (2) (3), fusiones previas (4) (5), combustión en atmósferas inertes (3) (6) y adición de patrones internos adecuados (7). Todos estos procedimientos permiten compensar algunos de los factores incontrolados que influyen sobre la concentración del elemento en el plasma y las intensidades de línea. La excitación se realiza mediante descargas de arco o de chispa, si bien últimamente las fuentes de plasma para el análisis de soluciones parecen presentar posibilidades dentro de este campo (8).

En el presente trabajo, la excitación se ha llevado a cabo con arco de corriente continua de 10 amperios, entre electrodos de grafito. La presencia de compuestos de alto punto de ebullición requiere tiempos de combustión excesí-

vamente largos para conseguir el total agotamiento de la carga del electrodo. Por ello, y teniendo en cuenta las características de las muestras consideradas, se ha elegido un procedimiento de combustión parcial de dicha carga, seleccionando los tiempos más adecuados a partir de las curvas de volatilización-excitación de los distintos elementos. Por otra parte, la influencia de la geometría del par de electrodos (principalmente la del ánodo) sobre la forma en que tiene lugar el proceso de volatilización es un hecho que ha sido objeto de especial atención.

Los efectos de matriz, debidos a las variaciones de la naturaleza y composición de las muestras, afectan desfavorablemente a la exactitud de los resultados analíticos. La inestabilidad y heterogeneidad de la propia fuente de excitación tienen, también, un efecto negativo sobre dicha exactitud. Con objeto de conocer la eficiencia de distintos compuestos como reguladores espectroquímicos, se ha realizado un estudio, en el que se ha tratado de corregir la influencia de diferentes elementos de bajo potencial de ionización -adicionados en concentración elevada- sobre las intensidades de las líneas analíticas de los elementos de interés. Se ha supuesto que si el regulador seleccionado es capaz de minimizar la gran influencia de los elementos alcalinos, puede ser aplicado satisfactoriamente para corregir cualquier efecto de matriz en este tipo de análisis. Los compuestos considerados son los siguientes: Ag_2O , BaCO_3 , Bi_2O_3 , CuF_2 , CuO , Ga_2O_3 , GeO_2 , K_2CO_3 , $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Li_2CO_3 , Ni (en polvo), PbS , Sb_2O_4 , SrCO_3 , Tl_2O_3 , ZnO y grafito.

Al mismo tiempo, se han ensayado como patrones internos los elementos Co, In y Pd, así como los propios elementos metálicos constitutivos de los mencionados compuestos, en los casos en que se dispone de canales en los programas de trabajo del espectrómetro utilizado.

3.1.2. Selección de las dimensiones del ánodo.

Con objeto de seleccionar la geometría más conveniente para el electrodo de grafito que contiene la carga (ánodo), se han tenido en cuenta las características de la combustión, así como las curvas de volatilización-excitación de los elementos de interés analítico y de los patrones internos. Estas curvas se han obtenido en las condiciones de descarga indicadas en la tabla 1, a partir de una muestra sintética, cuya composición es la siguiente: Al_2O_3 (10%), CaCO_3 (12%), Fe_2O_3 (10%), MgO (6%), Mn_3O_4 (4%), Na_2CO_3 (7%), KH_2PO_4 (4%), SiO_2 (45%) y TiO_2 (2%). Esta muestra ha sido diluida con distintas matrices (estudiadas como posibles reguladores espectroquímicos) y grafito en las proporciones 1:20:20, respectivamente, relación que se ha deducido como más adecuada, teniendo en cuenta las sensibilidades de las líneas disponibles en los programas de trabajo del espectrómetro. Las matrices consideradas en este primer ensayo son Ag_2O , BaCO_3 , Li_2CO_3 , Ni, PbS, SrCO_3 , ZnO y grafito. Sus respectivas constantes termofísicas difieren ampliamente; por otra parte, los potenciales de ionización de los elementos metálicos constitutivos están comprendidos entre 5,21 y

11,26 V.. El grafito utilizado en las mencionadas diluciones contiene los elementos cobalto, indio y paladio, adicionados en forma de Co_3O_4 (0,1%), In_2O_3 (0,2%) y Pd metal (0,1%), que han sido elegidos como posibles patrones internos. Dichos elementos no se encuentran en las muestras a analizar en concentraciones importantes, y no dan lugar a interferencias, en los porcentajes fijados, con las líneas de los elementos de interés.

Los tipos de ánodos ensayados se indican a continuación:

a) De 3,18 mm de diámetro, con cráter de 2 mm de diámetro y 6 mm de profundidad. Este electrodo se llena sin pesar la carga, mediante compresión sobre una superficie lisa, donde se deposita previamente la muestra. La reproducibilidad de este procedimiento es $\pm 1,8\%$.

b) De 6,35 mm de diámetro y 12 mm de longitud, con cráter de 4 mm de diámetro y 4,5 mm de profundidad, conteniendo 30 mg de carga. Como soporte se utiliza una varilla de grafito de 3,18 mm de diámetro.

c) Del mismo diámetro que el anterior y 10 mm de longitud, con cráter de 5 mm de diámetro y 2,5 mm de profundidad, conteniendo 10 mg de carga suavemente comprimida con una varilla de acero inoxidable. Se utiliza la misma clase de soporte que en el caso b.

Con los dos primeros tipos de electrodos, las muestras tienden a proyectarse durante el proceso de combustión.

TABLA 1

Condiciones instrumentales de excitación con el espectrómetro de emisión de lectura directa A.R.L.

- Descarga: Arco de corriente continua.
 - Tensión del primario: 220 V
 - Tensión entre electrodos: 45 V
 - Resistencia: 15 Ohm
 - Intensidad en cortocircuito: 12 A
 - Intensidad media en régimen de descarga: 10 A
 - Iniciación: Electrodo auxiliar de grafito.
- Electrodos: Grafito, de pureza espectral, Ultra Carbon Corporation. Anodo (electrodo inferior) de 6,35 mm de diámetro y 10 mm de longitud con cráter de 5 x 2,5 mm, colocado sobre un soporte de 3,18 mm de diámetro. Cátodo (electrodo superior) de 3,18 mm de diámetro.
- Distancia entre electrodos: 4 mm.
- Carga del ánodo: 10 mg de muestra, diluida convenientemente y suavemente comprimida mediante una varilla de acero inoxidable de 4,9 mm de diámetro.

Este hecho se produce como consecuencia del desprendimiento de gases y vapores en el seno de la propia carga. El cráter de la tercera clase de electrodos es más superficial, con lo que se evita, en general, este inconveniente. Las 288 curvas medias de volatilización-excitación obtenidas han permitido deducir las siguientes conclusiones:

- 1ª) Con ninguno de los electrodos descritos se consigue la volatilización completa de todos los elementos antes de 120 s, lo que aconseja emplear un procedimiento de combustión parcial.
- 2ª) El electrodo que permite la volatilización más regular y rápida es el de cráter de 5 x 2,5 mm.
- 3ª) La naturaleza de la matriz tiene una notable influencia sobre el tiempo medio necesario para volatilizar el conjunto de elementos presentes en la muestra y los patrones internos. En la tabla 2 se indican los valores hallados con las tres clases de electrodos.

Teniendo en cuenta estos hechos, se ha considerado más conveniente el empleo del electrodo con cráter de 5 x 2,5 mm en todos los estudios posteriores que se discuten en la presente memoria. La desviación típica de la profundidad del cráter es $\pm 4\%$.

TABLA 2

Tiempos medios de volatilización (s) correspondientes a los Elementos Al, Ca, Co, Fe, In, Mg, Mn, Na, P, Pd, Si y Ti.

Regulador	Dimensiones del cráter (mm)		
	2 x 6	4x4,5	5x2,5
Ag ₂ O	60	99	36
BaCO ₃	96	98	46
Grafito	48	70	39
Li ₂ CO ₃	17	104	54
Ni	82	95	61
PbS	40	67	32
SrCO ₃	95	98	50
ZnO	30	49	27

3.1.3. Estudio de los efectos de matriz.

Para ampliar las posibilidades de corrección de los efectos de matriz, se ha considerado de interés estudiar los compuestos Bi_2O_3 , CuF_2 , CuO , Ga_2O_3 , GeO_2 , K_2CO_3 , $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Sb_2O_4 y Tl_2O_3 , como reguladores espectroquímicos, junto con los indicados anteriormente. Los potenciales de ionización de sus respectivos elementos metálicos están comprendidos entre 4,34 y 8,64 V.

En primer lugar, se ha completado el estudio de volatilización-excitación con estas nuevas matrices, empleando la muestra sintética antes citada, convenientemente diluida. Las líneas espectrales utilizadas se indican en las tablas 3 y 4, junto con las líneas interferentes que tienen algún efecto apreciable sobre los resultados (9) (10). En las figuras 1 a 12 se representan únicamente las curvas de volatilización-excitación medias obtenidas con los reguladores GeO_2 , Li_2CO_3 y SrCO_3 .

A partir de la totalidad de las curvas registradas, se ha seleccionado para cada elemento en cada matriz reguladora el tiempo de integración más conveniente, teniendo en cuenta que en el equipo utilizado es posible programar dos tiempos en sendos instrumentos de control: en uno de ellos se fija el periodo de combustión de la carga, y mediante el otro pueden integrarse determinadas intensidades analíticas durante un tiempo menor. Para las cargas que contienen K_2CO_3 como regulador, la volatilización-excitación

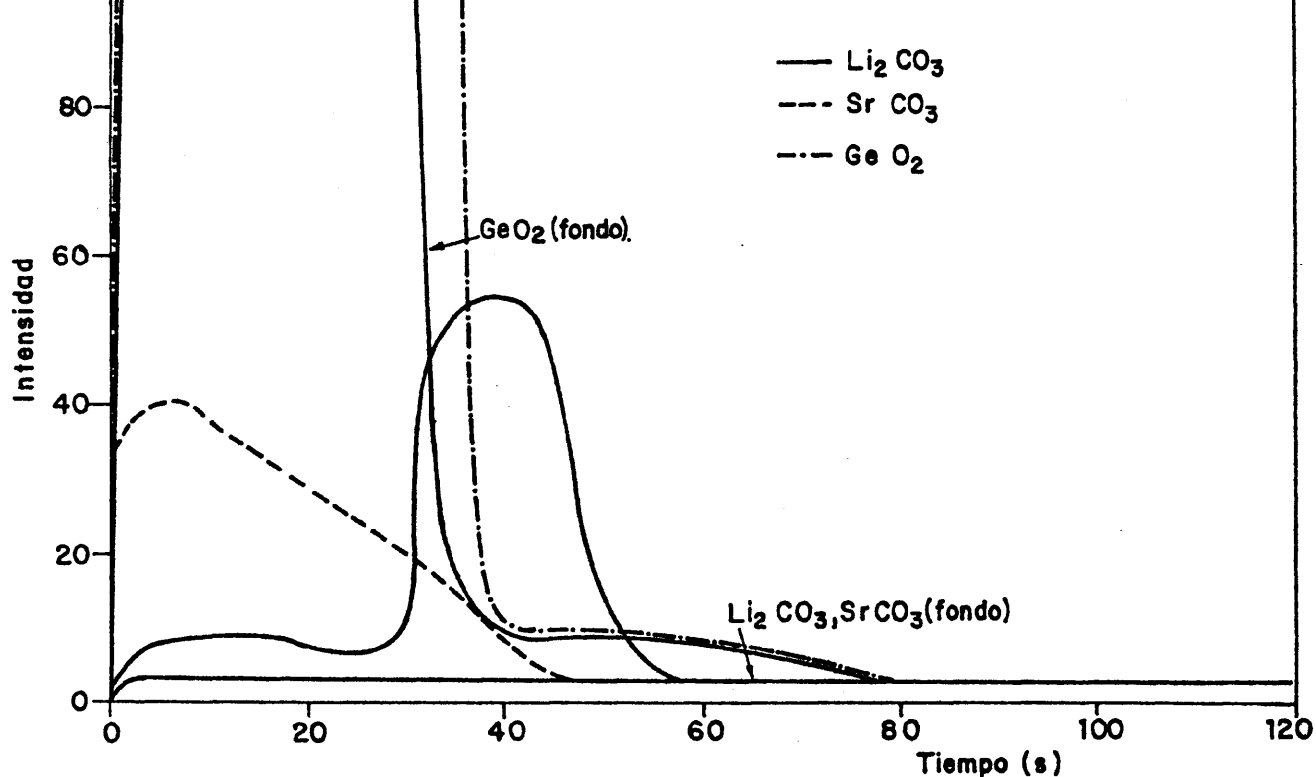


FIG. 1.- CURVAS DE VOLATILIZACION-EXCITACION DEL ALUMINIO CON LAS MEZCLAS REGULADORAS DE GeO_2 , Li_2CO_3 Y SrCO_3 CON GRAFITO.

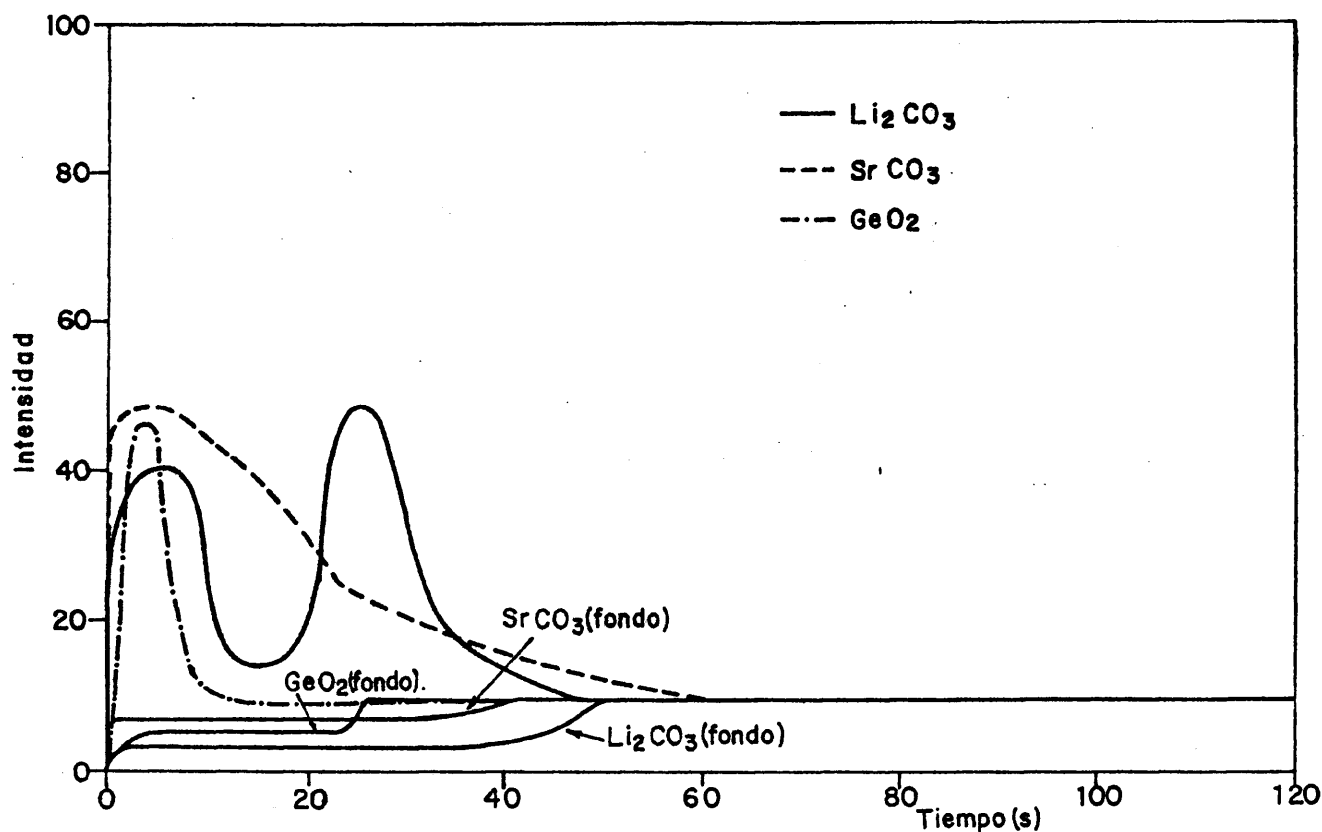


FIG. 2.- CURVAS DE VOLATILIZACION-EXCITACION DEL CALCIO CON LAS MEZCLAS REGULADORAS DE GeO_2 , Li_2CO_3 Y SrCO_3 CON GRAFITO.

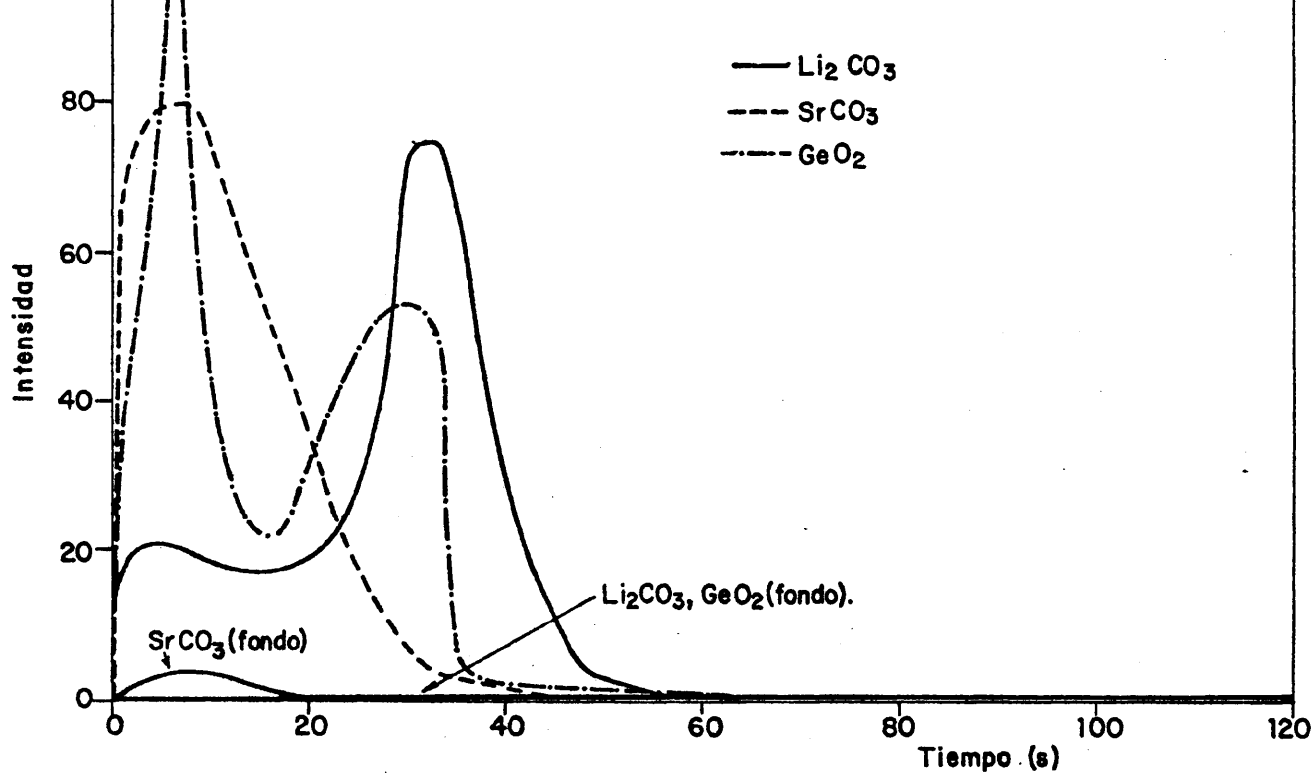


FIG. 3.- CURVAS DE VOLATILIZACION-EXCITACION DEL COBALTO CON LAS MEZCLAS REGULADORAS DE GeO_2 , Li_2CO_3 Y SrCO_3 CON GRAFITO.

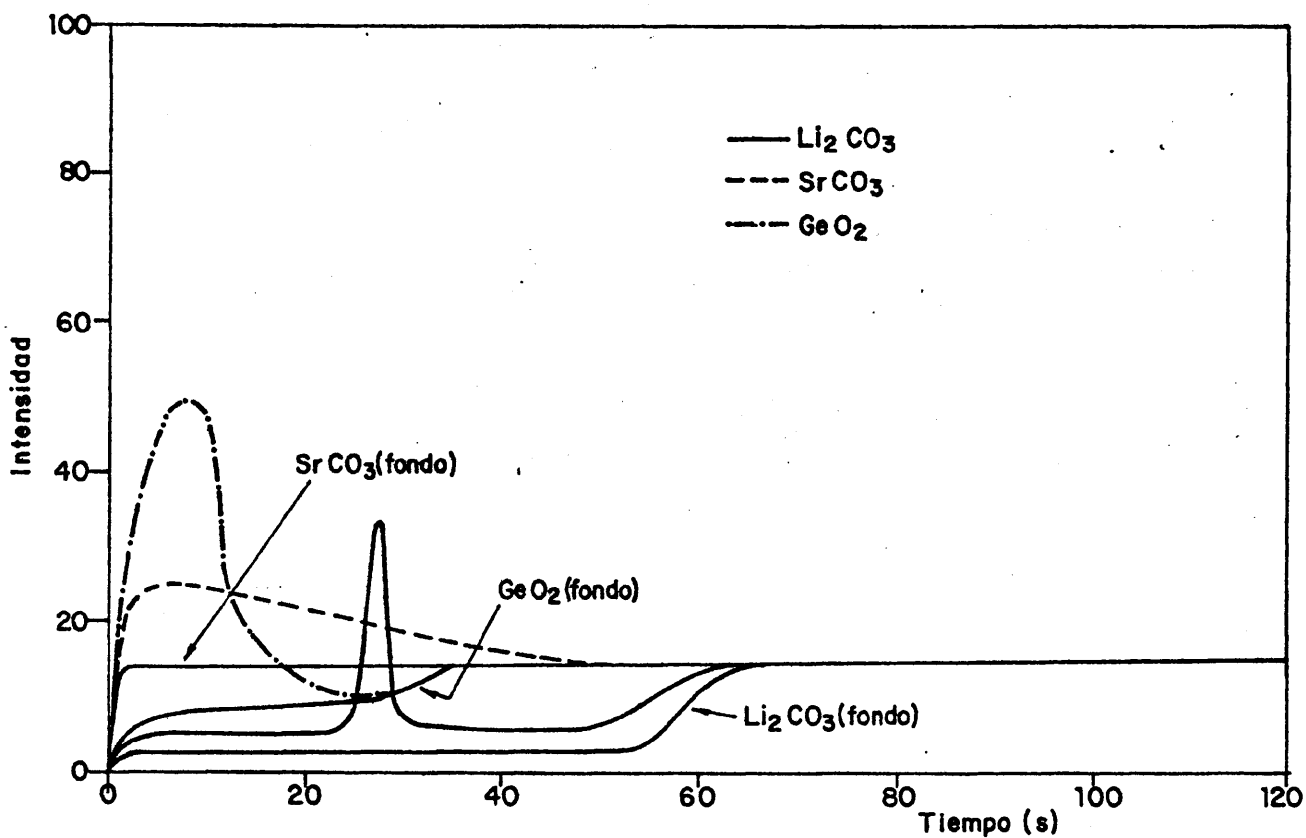


FIG. 4.- CURVAS DE VOLATILIZACION-EXCITACION DEL FOSFORO CON LAS MEZCLAS REGULADORAS DE GeO_2 , Li_2CO_3 Y SrCO_3 CON GRAFITO.

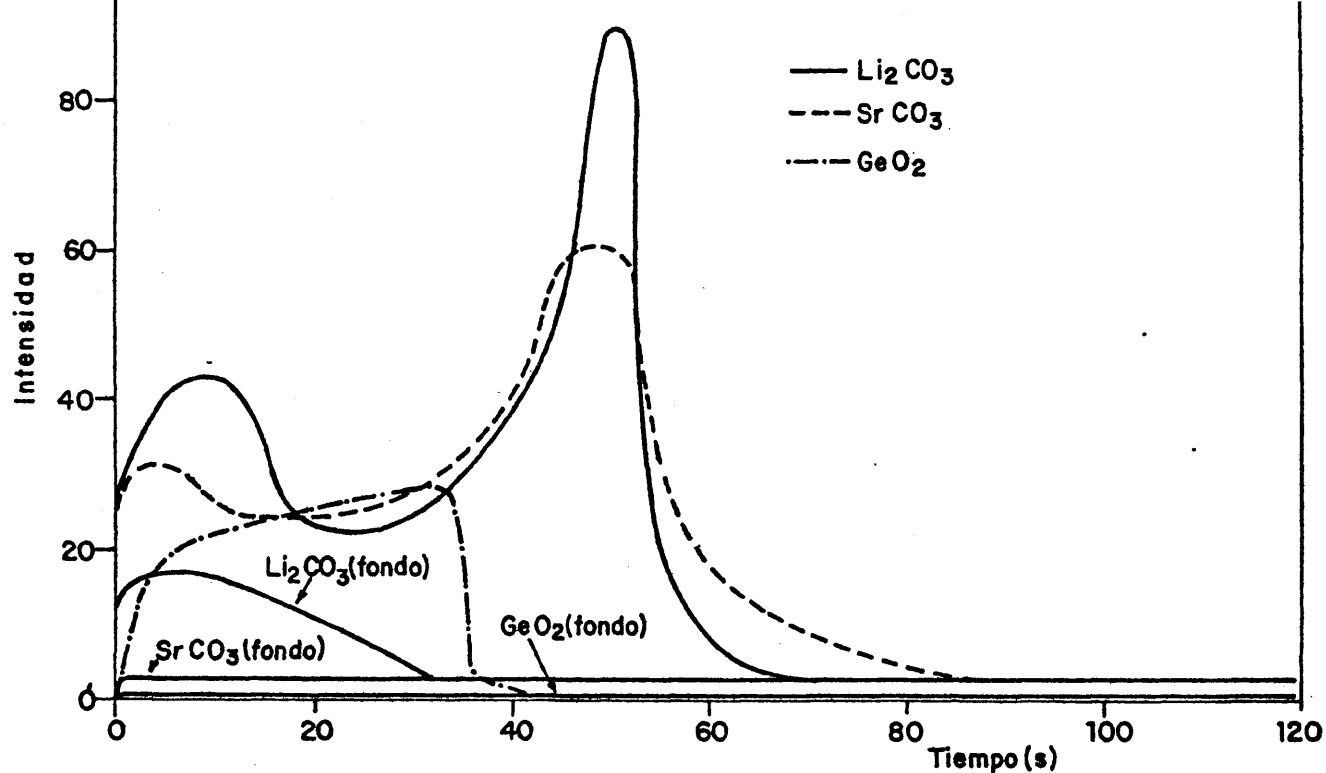


FIG. 5.- CURVAS DE VOLATILIZACION-EXCITACION DEL HIERRO CON LAS MEZCLAS REGULADORAS DE GeO_2 , Li_2CO_3 Y SrCO_3 CON GRAFITO.

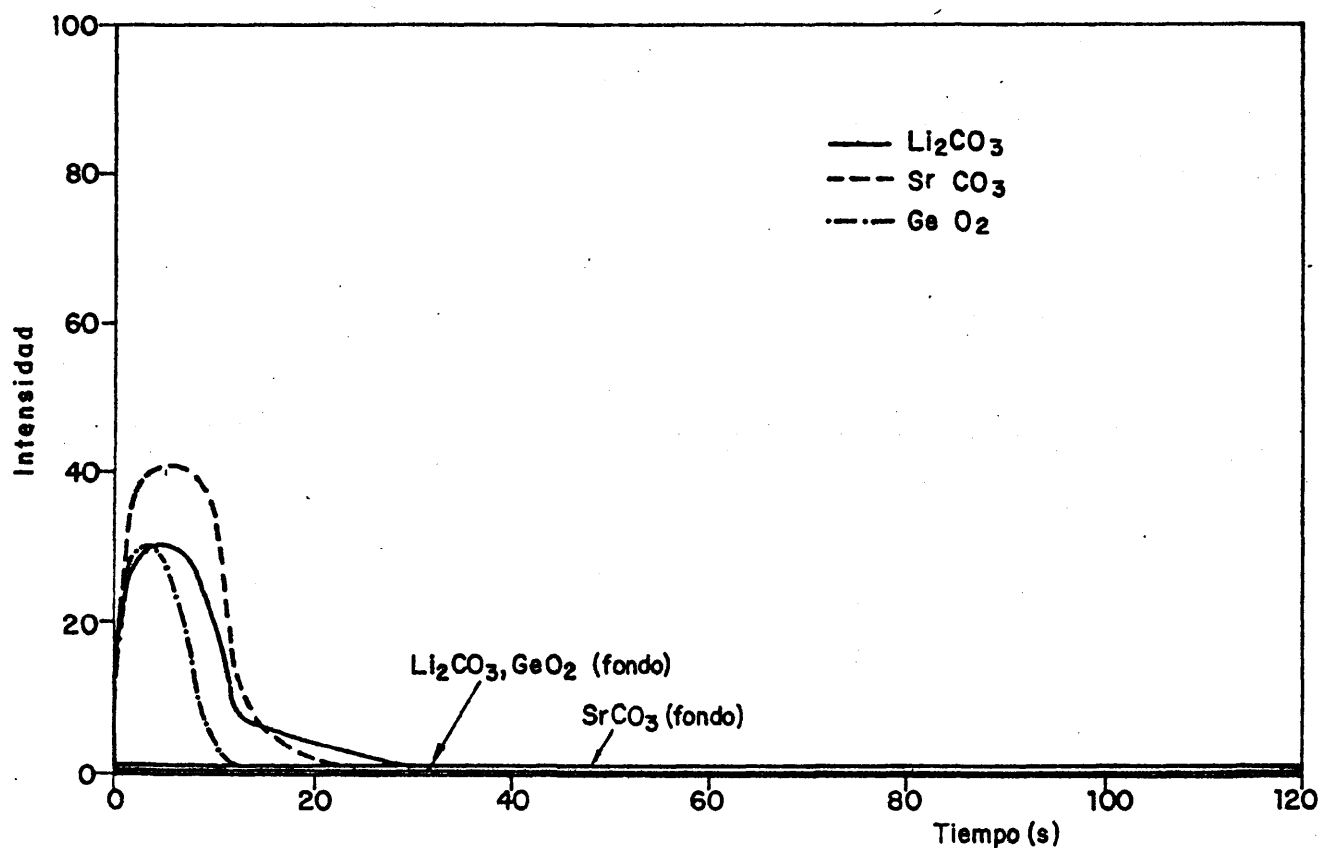


FIG. 6.- CURVAS DE VOLATILIZACION-EXCITACION DEL INDIO CON LAS MEZCLAS REGULADORAS DE GeO_2 , Li_2CO_3 Y SrCO_3 CON GRAFITO.

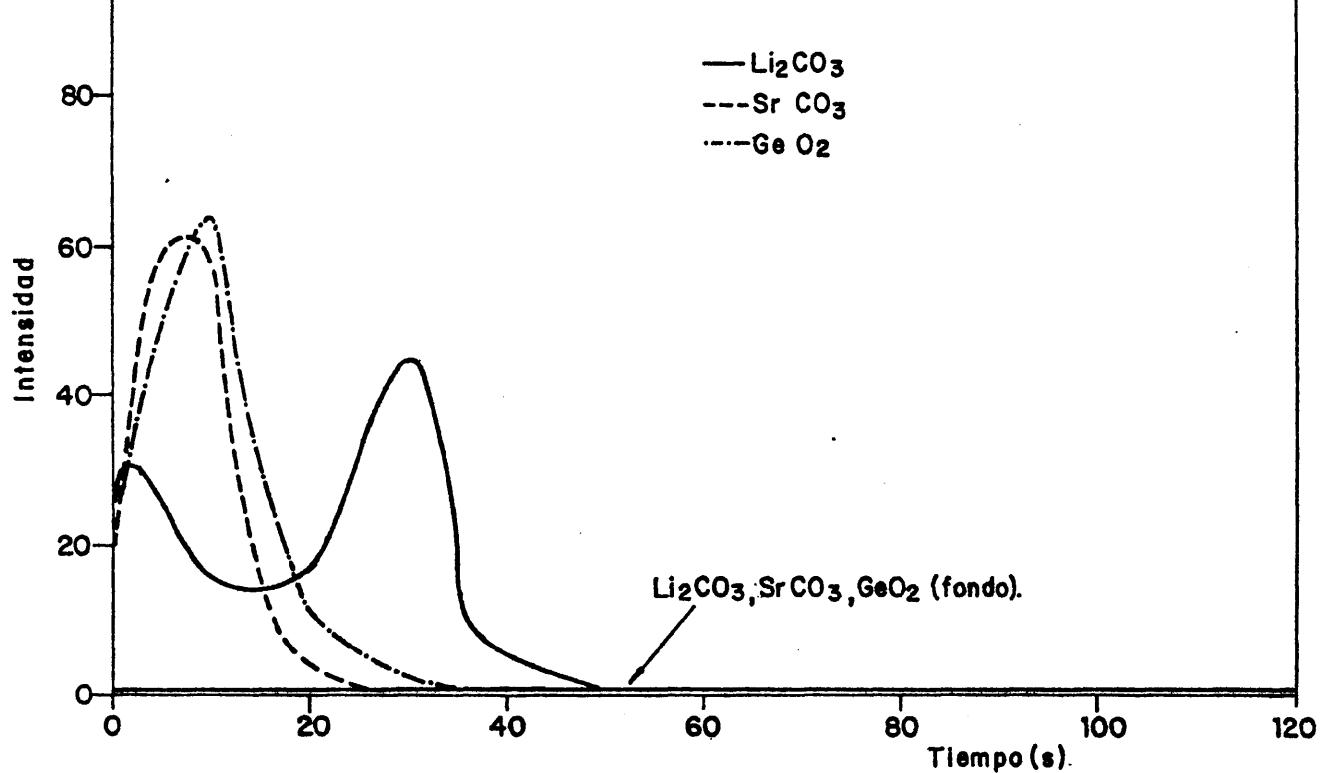


FIG. 7.- CURVAS DE VOLATILIZACION-EXCITACION DEL MAGNESIO CON LAS MEZCLAS REGULADORAS DE GeO_2 , Li_2CO_3 Y SrCO_3 CON GRAFITO.

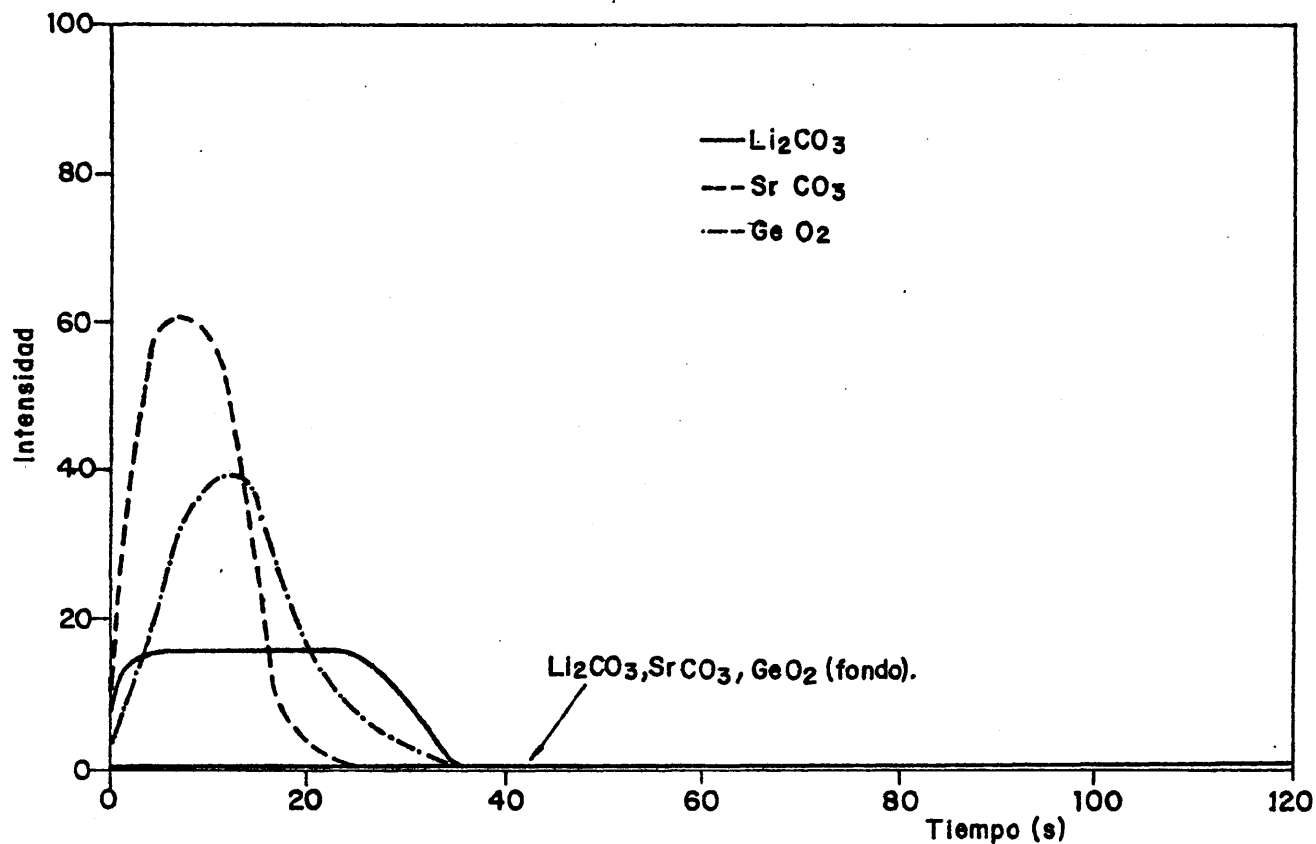


FIG. 8.- CURVAS DE VOLATILIZACION-EXCITACION DEL MANGANESO CON LAS MEZCLAS REGULADORAS DE GeO_2 , Li_2CO_3 Y SrCO_3 CON GRAFITO.

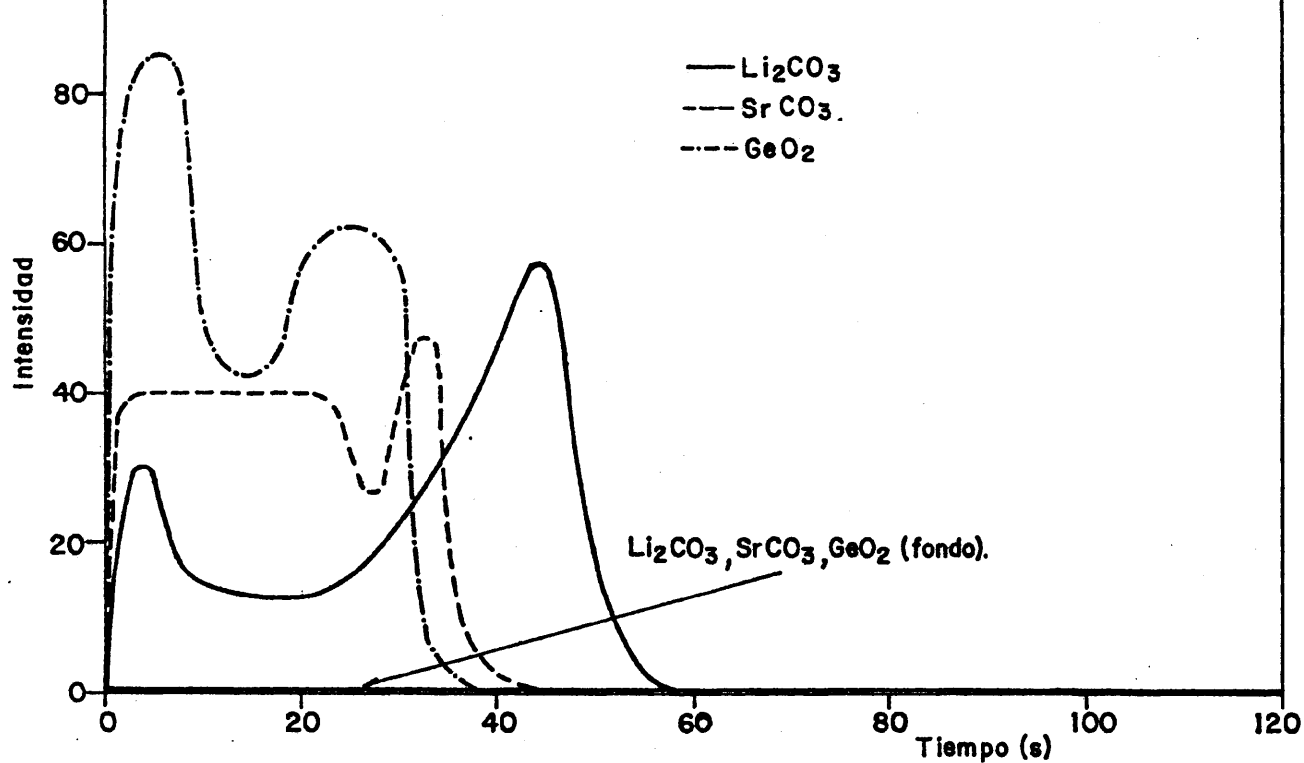


FIG. 9.- CURVAS DE VOLATILIZACION-EXCITACION DEL PALADIO CON LAS MEZCLAS REGULADORAS DE GeO_2 , Li_2CO_3 Y SrCO_3 CON GRAFITO.

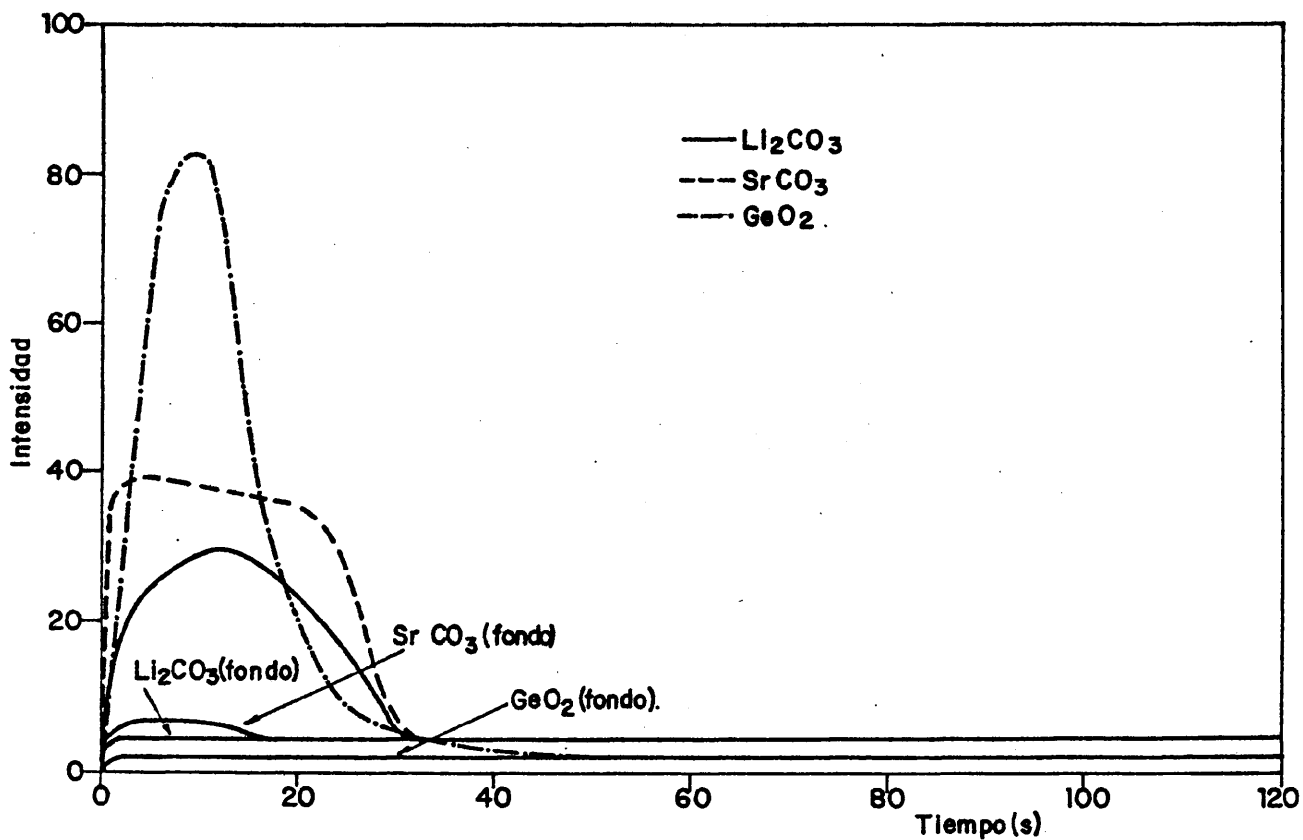


FIG. 10.- CURVAS DE VOLATILIZACION-EXCITACION DEL SILICIO CON LAS MEZCLAS REGULADORAS DE GeO_2 , Li_2CO_3 Y SrCO_3 CON GRAFITO.

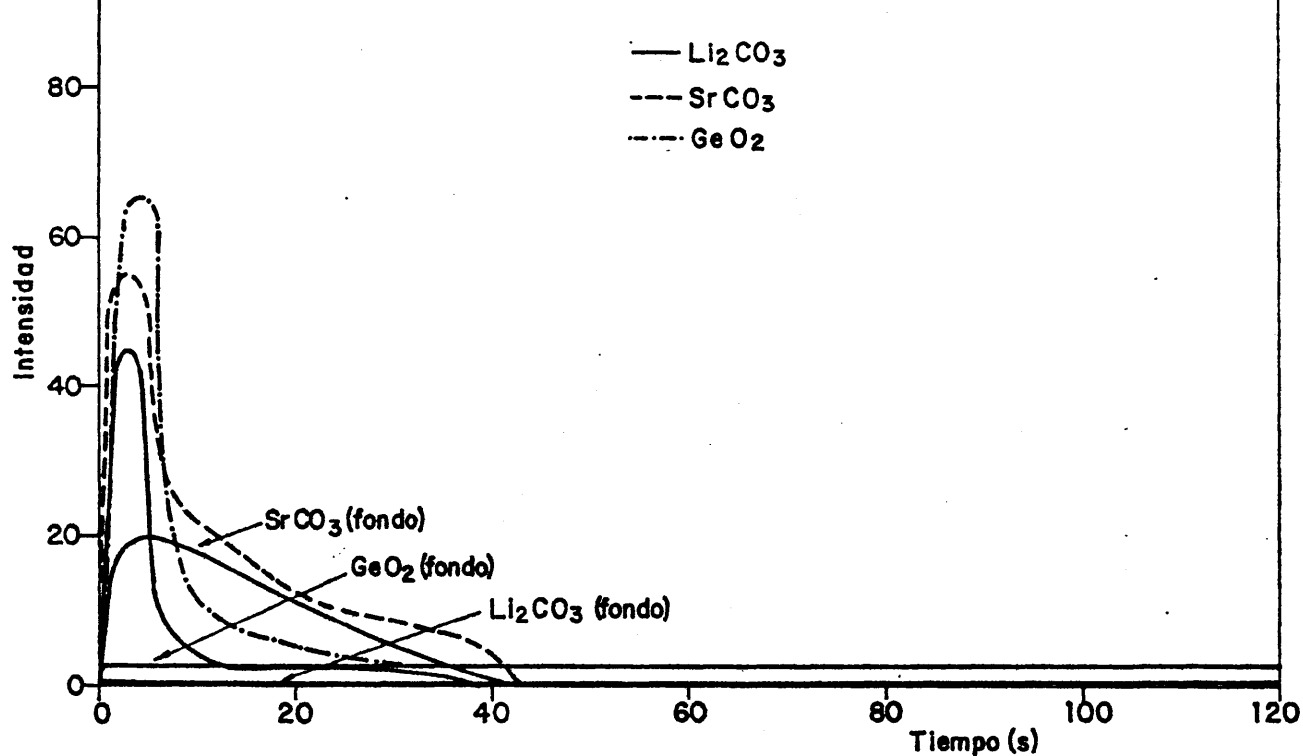


FIG. 11.- CURVAS DE VOLATILIZACION-EXCITACION DEL SODIO CON LAS MEZCLAS REGULADORAS DE GeO_2 , Li_2CO_3 Y SrCO_3 CON GRAFITO.

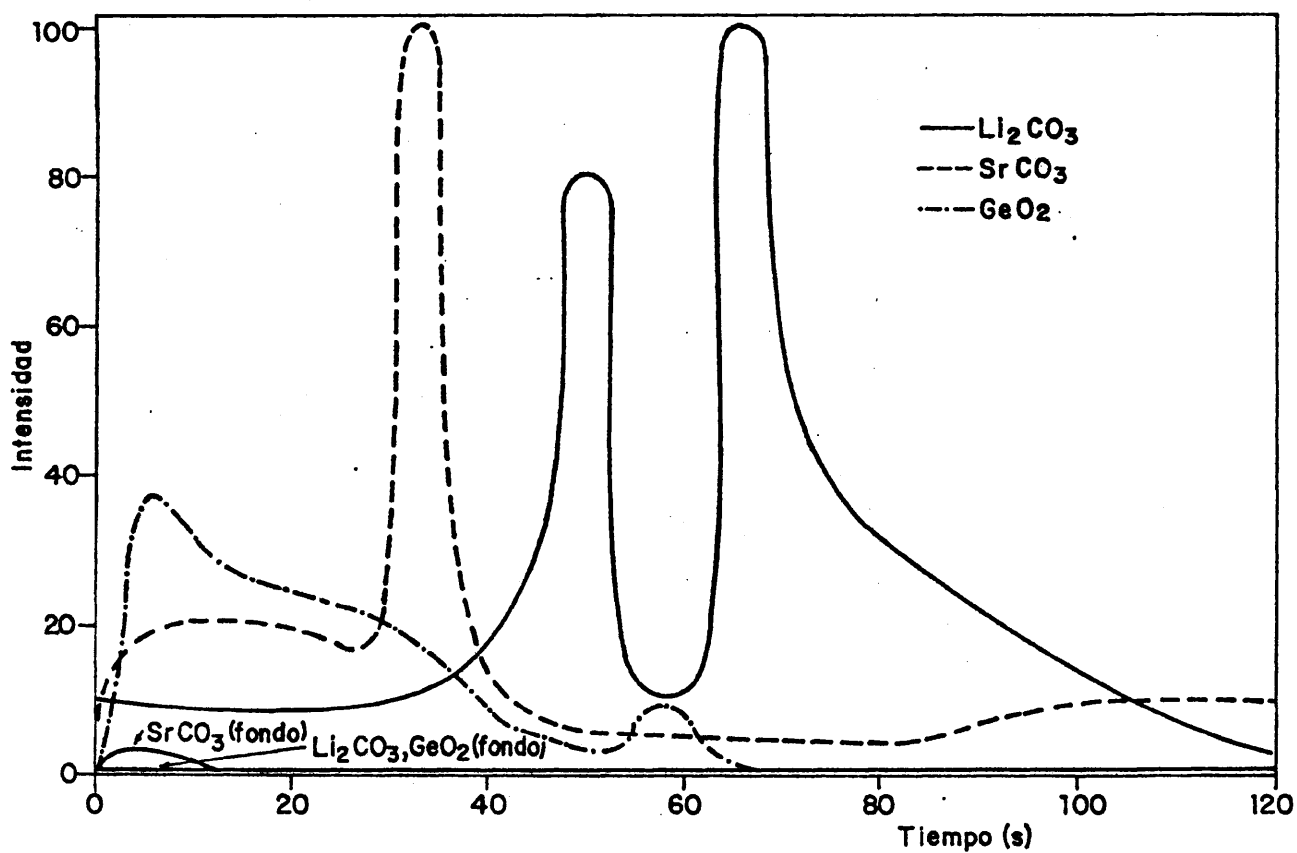


FIG. 12.- CURVAS DE VOLATILIZACION-EXCITACION DEL TITANIO CON LAS MEZCLAS REGULADORAS DE GeO_2 , Li_2CO_3 Y SrCO_3 CON GRAFITO.

TABLA 3

Líneas analíticas e interferencias principales

Líneas analíticas				Líneas interferentes			
Elemento y espectro	Longitud de onda (Å)	Orden espectral	Intensidad relativa	Elemento y espectro	Longitud de onda (Å)	Orden espectral	Intensidad relativa
Al I	2652,48	1º	150	Ge I	2651,58	1º	5500
				Pb	2650,40	1º	-
				Sb I	2652,60	1º	320
Ca II	3933,66	1º	42000				
Ca I	4425,44	1º	300	Sb	4425,48	1º	-
Fe II	2739,55	1º	750	Li I	2741,18	1º	50
Mg II	2795,53	2º	10000				
Mn II	2576,10	2º	12000				
Na I	3302,37	1º	300	Sr I	3301,73	1º	30
				Zn I	3302,59	1º	900
P I	2149,14	2º	2600	Zn I	3302,94	1º	280
				Bi	2152,91	2º	-
Si I	2987,65	2º	150	Cu II	2148,97	2º	-
Ti II	3078,64	2º	2300	Ni II	2988,05	2º	-

de la mayor parte de los elementos (Al, Ca, Fe, Mg, Mn, P, Si y Ti) no comienza, apreciablemente, al iniciarse el periodo de combustión. Por ello, y para disminuir la intensidad del fondo, no se han integrado sus correspondientes intensidades de línea durante los 15 s iniciales. Análogamente, en el caso del $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ se ha seleccionado un tiempo previo de no integración de 20 s para los elementos Fe y Ti. Este tiempo se fija en el equipo utilizado mediante un tercer instrumento de control. Los valores elegidos, que se relacionan en la tabla 5, indican siempre los tiempos netos de integración.

TABLA 4
Líneas de los patrones internos

Elemento y espectro	Longitud de onda (Å)	Orden espectral	Intensidad relativa
Co I	3453,50	2º	21000
In I	4101,76	1º	17000
Li I	6707,84	1º	36000
Pd I	3242,70	2º	11000
Sr I	2931,83	2º	20

En el caso de los patrones internos, se han aplicado en cada ensayo los valores más convenientes, según el regulador y el conjunto de elementos considerado.

TABLA 5

Tiempos de integración de las intensidades de
línea analíticas (s)

Regulador	Elemento								
	<u>Al</u>	<u>Ca</u>	<u>Fe</u>	<u>Mg</u>	<u>Mn</u>	<u>Na</u>	<u>P</u>	<u>Si</u>	<u>Ti</u>
Ag ₂ O	30	20	30	30	30	20	30	30	30
BaCO ₃	25	40	40	25	25	15	40	25	40
Bi ₂ O ₃	30	30	60	30	30	30	-	30	30
CuF ₂	15	15	35	35	35	35	-	15	15
CuO	40	25	40	40	40	40	-	40	40
Ga ₂ O ₃	30	40	40	30	30	30	30	30	40
GeO ₂	-	25	40	25	25	40	25	40	40
Grafito	25	20	50	25	25	20	25	25	25
K ₂ CO ₃	45	20	45	45	45	35	20	45	45
Li ₂ B ₄ O ₇	40	60	40	40	40	40	40	60	40
Li ₂ CO ₃	60	50	60	60	30	20	30	30	60
Ni	60	20	60	30	60	20	60	-	60
PbS	-	20	30	30	20	15	20	30	30
Sb ₂ O ₄	-	-	60	60	20	20	20	20	20
SrCO ₃	30	40	60	30	30	15	30	30	60
Tl ₂ O ₃	35	35	60	35	35	35	35	35	60
ZnO	20	15	30	20	20	-	20	20	30

Las referidas curvas muestran la considerable influencia de la matriz reguladora en los procesos de volatilización-excitación de los distintos elementos. La explicación de algunos de ellos es objeto de especial estudio en esta memoria, en particular los correspondientes a las matrices Li_2CO_3 , SrCO_3 y GeO_2 .

Con el fin de deducir la eficiencia de los diferentes reguladores, se ha preparado una muestra (M_1) que contiene Al_2O_3 (15%), Fe_2O_3 (15%), MgO (6%), Mn_3O_4 (5%), KH_2PO_4 (6%), SiO_2 (50%) y TiO_2 (3%) para estudiar las influencias de una matriz (A) compuesta por CaCO_3 (50%), K_2CO_3 (25%) y Na_2CO_3 (25%). Dicha muestra se ha mezclado con grafito y con cada regulador en la relación 1:20:20, y, por otra parte, con la matriz A, con cada regulador y con grafito en las proporciones 1:1:20:19. Para cada una de las mezclas de estas dos series, se ha realizado la excitación 16 veces en las condiciones de la tabla 1, excepto en casos especiales que han requerido mayor número de valores. Las variaciones de intensidad correspondientes a cada uno de los elementos, se han calculado según la ecuación

$$d = \frac{I_b - I_a}{I_a} 100 \quad [1]$$

donde d expresa la citada variación, en tanto por ciento, I_a la intensidad de línea neta en ausencia de la matriz alcalina e I_b la intensidad neta en presencia de dicha matriz.

Se ha hecho un estudio análogo con una muestra (M_2) formada por Al_2O_3 (15%), $CaCO_3$ (20%), Na_2CO_3 (10%), SiO_2 (52%) y TiO_2 (3%), para conocer la influencia de una matriz (B), compuesta por K_2CO_3 (50%) y Na_2CO_3 (50%), y de otra (C), formada por $CaCO_3$ (50%) y K_2CO_3 (50%), sobre las intensidades de línea del calcio y del sodio, respectivamente.

Las medidas del fondo espectral se han llevado a cabo, en cada caso, a partir de una mezcla de la matriz reguladora con grafito en la proporción 1:1, utilizando las rendijas receptoras de las propias líneas analíticas.

En la tabla 6 se relacionan los valores hallados para d. En los casos indicados con un guión, no son posibles las determinaciones, debido a interferencias originadas por líneas del propio regulador, las cuales vienen dadas en la tabla 3. Algunas de estas interferencias no se producirían, para una dispersión dada, empleando placa fotográfica como detector; sin embargo, con el espectrómetro de lecutra directa utilizado, las rendijas secundarias tienen, en general, una anchura de 75 μm , siendo necesario que la diferencia entre dos longitudes de onda sea, como mínimo, 0,52 Å en el primer orden, o 0,26 Å en el 2º orden, para obtener una resolución satisfactoria; diferencias que aumentan en función de la anchura de la línea interferente.

De la tabla 6 se infiere que con ninguno de los reguladores ensayados se obtienen variaciones de intensidad de línea inferiores al 10%, para todos los elementos.

TABLA 6

Variaciones relativas de las intensidades de línea analíticas
originadas por los efectos de matriz, en %

Regulador	Elemento								
	Al	Ca	Fe	Mg	Mn	Na	P	Si	Ti
Ag ₂ O	+ 8,8	+21,6	-17,5	-16,0	- 8,4	+35,8	+ 5,3	-19,3	+ 2,7
BaCO ₃	- 0,9	+ 7,5	-16,2	- 7,1	-13,8	+35,2	+ 3,9	-18,4	- 7,3
Bi ₂ O ₃	+24,7	+ 4,7	- 9,5	-26,9	-17,9	+62,9	-	-19,9	+ 8,8
CuF ₂	+26,9	+51,9	-20,7	-12,3	-16,6	+38,9	-	-28,3	+17,7
CuO	+35,0	+37,0	-11,0	-39,2	-15,4	+20,5	-	- 2,7	- 5,5
Ga ₂ O ₃	+12,0	+22,9	+ 9,1	- 0,3	+ 8,0	+36,4	+17,2	+ 4,3	+ 3,9
GeO ₂	-	+12,4	-28,1	-27,1	-24,5	+69,3	- 9,5	-22,4	-26,9
Grafito	+54,4	+42,5	-18,8	-18,0	- 9,2	+67,6	-29,3	- 5,4	+17,9

TABLA 6 (Continuación)

Regulador	Elemento								
	Al	Ca	Fe	Mg	Mn	Na	P	Si	Ti
K_2CO_3	+ 1,7	- 2,7	+ 2,8	+54,6	+ 7,8	+ 1,7	-35,7	- 2,9	+27,6
$Li_2B_4O_7$	- 6,2	-11,7	+11,0	- 8,0	- 7,8	+10,3	+ 2,4	- 3,5	+12,4
Li_2CO_3	- 3,9	-10,8	+ 0,8	- 5,3	- 3,2	+19,8	+ 0,8	- 4,2	- 1,0
Ni	+14,4	+62,4	+ 3,9	-25,2	- 2,2	+104,7	+13,9	-	+14,6
Pbs	-	+26,1	-17,8	-15,3	- 0,4	+68,7	- 2,0	+10,7	+15,0
Sb_2O_4	-	-	-24,5	-37,6	-21,3	+41,4	-15,4	-23,0	-12,6
$SrCO_3$	- 3,5	+ 1,8	- 4,6	-10,3	-11,0	+ 7,1	+11,3	- 2,9	- 2,9
Tl_2O_3	+ 7,9	- 7,3	- 9,0	-29,1	- 9,8	+23,6	- 1,2	-13,0	- 3,2
ZnO	+35,4	+69,3	-28,9	-29,6	-23,6	-	-20,8	-21,7	+ 5,8

Se ha considerado este valor como máximo admisible en este tipo de análisis. Atendiendo a los resultados de esta tabla, los reguladores más idóneos para eliminar las influencias señaladas serían: BaCO_3 para el aluminio, CuO para el silicio, Ga_2O_3 para el magnesio, Li_2CO_3 para el hierro, el fósforo y el titanio, PbS para el manganeso y, SrCO_3 para el calcio y el sodio (los resultados obtenidos con K_2CO_3 como regulador no son tan representativos, ya que también se encuentra presente en las matrices A, B y C). El empleo de los distintos patrones internos, para completar la corrección de las variaciones de intensidad de las líneas analíticas, no ha permitido generalizar la adopción de ninguno de estos compuestos.

Por consiguiente, ante la imposibilidad de emplear un regulador único para la totalidad de los elementos, se ha estudiado la eficiencia de una mezcla a partes iguales de Li_2CO_3 y SrCO_3 , que son los que proporcionan la corrección media de los efectos de matriz más completa. El primero de ellos resulta de gran eficiencia para todos los elementos, con excepción del Ca y del Na, para los que el SrCO_3 es satisfactorio. Se ha supuesto que el empleo conjunto de ambos reguladores puede permitir combinar sus propiedades sin que, en ningún caso, se supere el error máximo admitido.

Se ha empezado estudiando el proceso de volatilización-excitación con el tiempo de los distintos elementos. Para ello, se han empleado las muestras sintéticas M_1 y M_2 , convenientemente diluidas con la mezcla de reguladores y

20

grafito (que contiene los patrones internos) en las proporciones 1:20:20, respectivamente. Los blancos se han preparado diluyendo dicha mezcla de reguladores con grafito, en la relación 1:1. Las curvas obtenidas excitando cargas de 10 mg en las condiciones de la tabla 1 se representan en las figuras 13 a 16; a partir de ellas, se han deducido los siguientes tiempos de integración: 60 s para los elementos Al, Ca, Co, Fe, Li, P, Pd, Si y Ti, y 25 s para In, Mg, Mn, Na y Sr.

Para conocer la magnitud de los efectos de matriz, se ha realizado un estudio análogo al descrito anteriormente para los distintos reguladores individuales. En la tabla 7 vienen dadas las variaciones de las intensidades de línea analíticas (que se han deducido mediante la ecuación $[1]$), así como las correspondientes diferencias relativas de concentración, halladas a partir de curvas de calibrado obtenidas sin patrones internos. Como puede observarse, la acción reguladora de dicha mezcla resulta satisfactoria. La media de las variaciones de las intensidades de línea halladas con los reguladores Li_2CO_3 y SrCO_3 para el conjunto de elementos (error relativo medio) es $\pm 5,5$ y $\pm 6,2$, respectivamente, tal como se infiere de la tabla 6; con la mezcla de ambos, el valor hallado a partir de los datos de la tabla 7 es $\pm 5,8$, habiéndose mejorado los resultados para los elementos Ca y Na, tal como se pretendía.

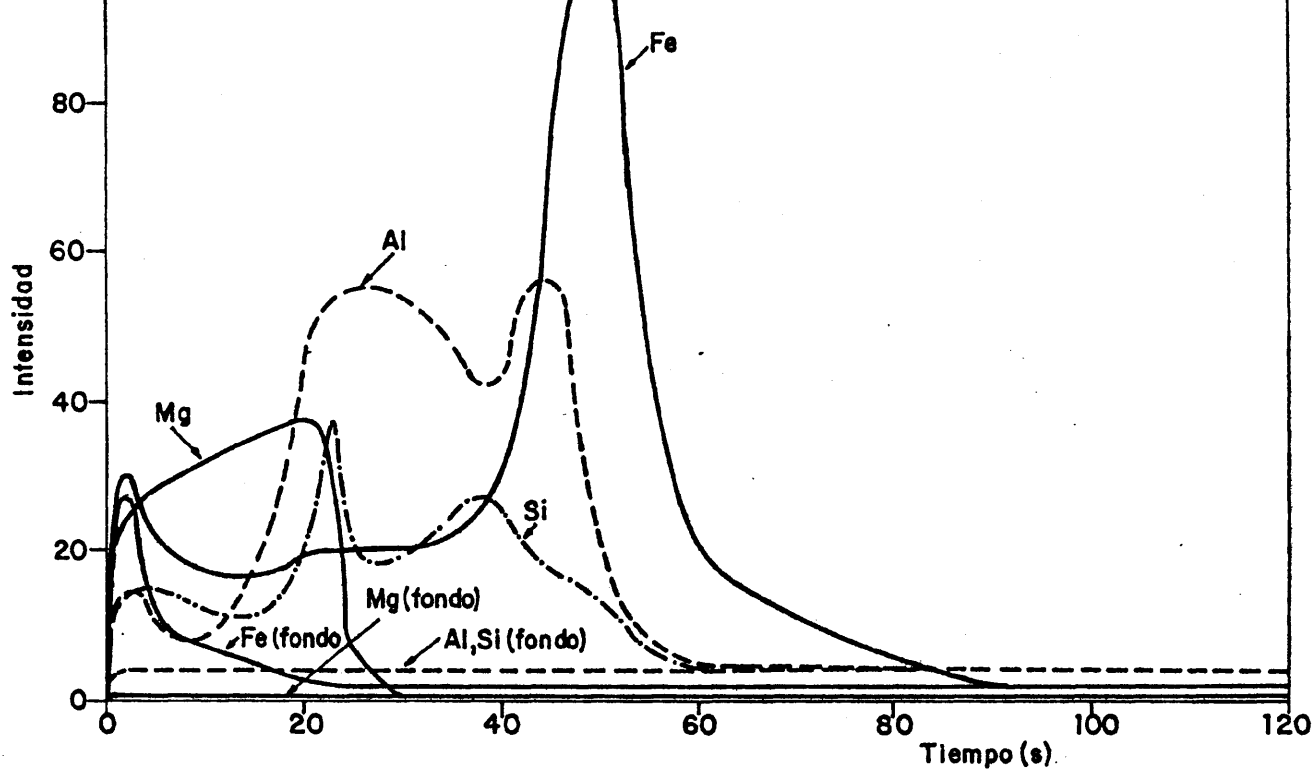


FIG. 13.- CURVAS DE VOLATILIZACION-EXCITACION DE LOS ELEMENTOS Al, Fe, Mg Y Si CON LA MEZCLA REGULADORA DE Li_2CO_3 , SrCO_3 Y GRAFITO.

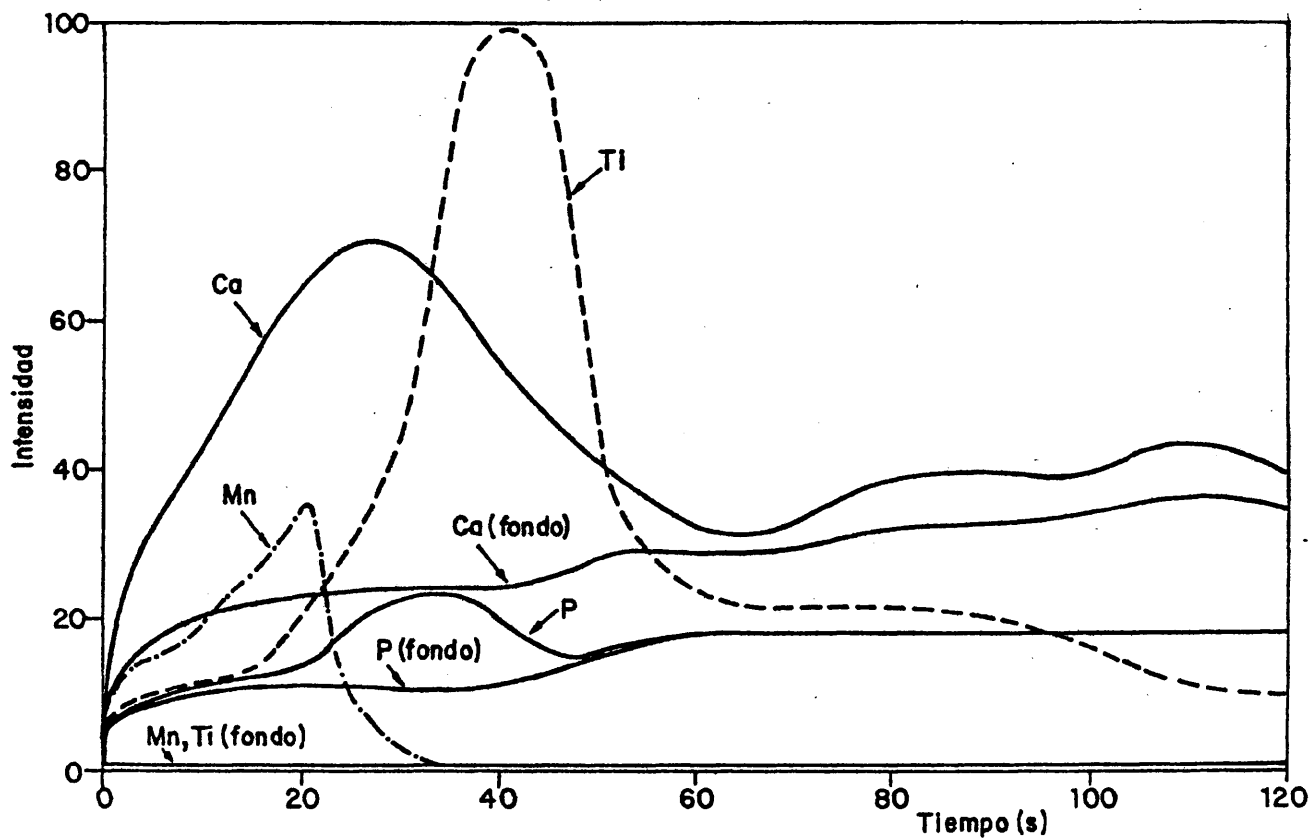


FIG. 14.- CURVAS DE VOLATILIZACION-EXCITACION DE LOS ELEMENTOS Ca, Mn, P Y Ti, CON LA MEZCLA REGULADORA DE Li_2CO_3 , SrCO_3 Y GRAFITO.

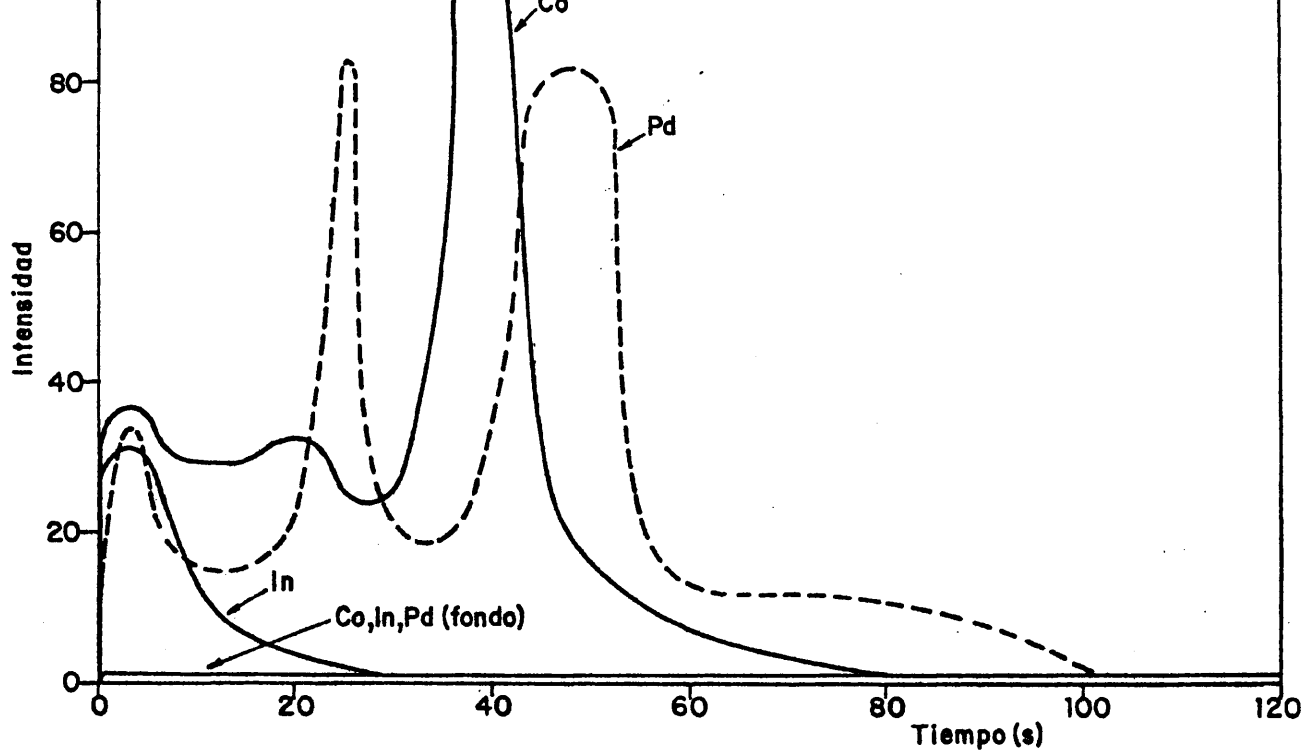


FIG. 15.- CURVAS DE VOLATILIZACION-EXCITACION DE LOS ELEMENTOS Co, In Y Pd CON LA MEZCLA REGULADORA DE Li_2CO_3 , SrCO_3 Y GRAFITO.

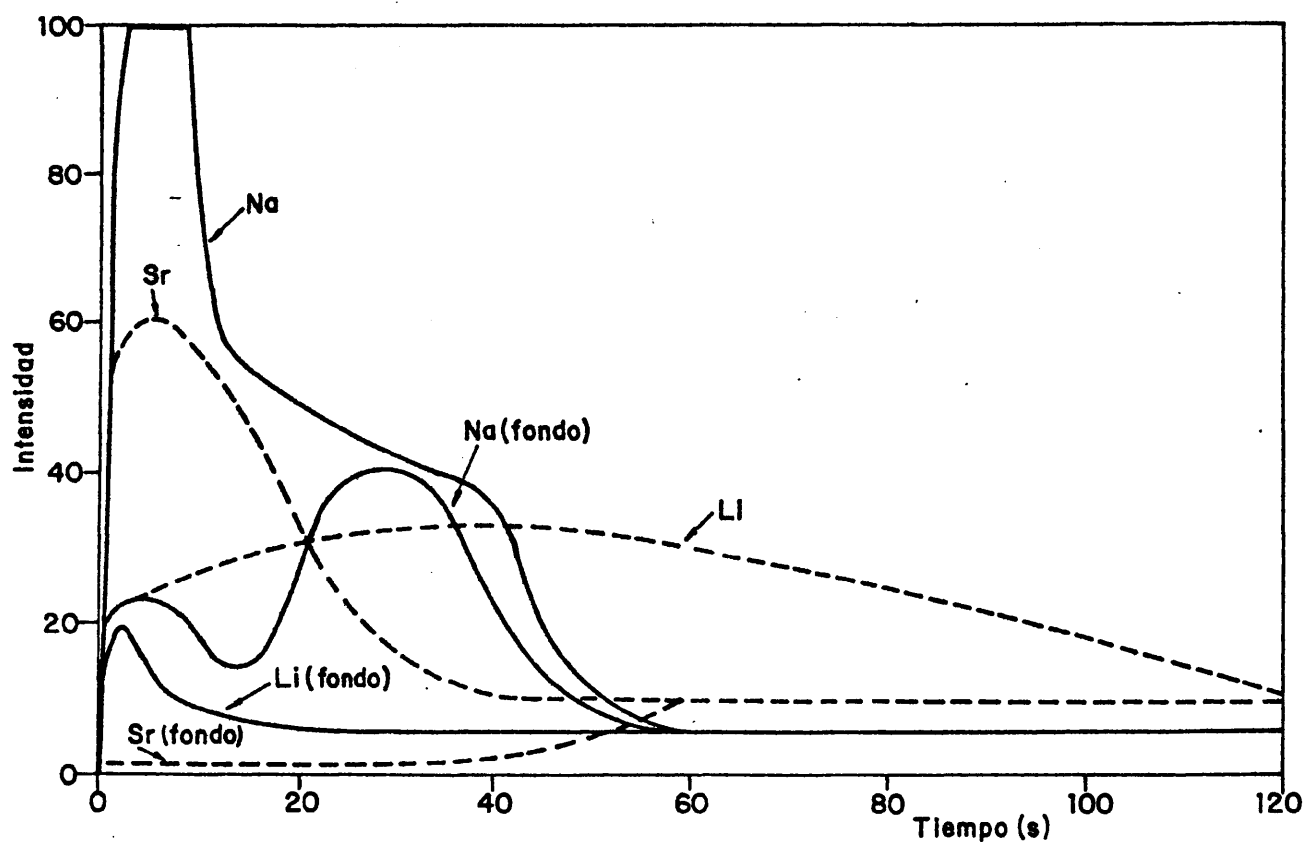


FIG. 16.- CURVAS DE VOLATILIZACION-EXCITACION DE LOS ELEMENTOS Li, Na Y Sr CON LA MEZCLA REGULADORA DE Li_2CO_3 , SrCO_3 Y GRAFITO.

TABLA 7

Corrección de los efectos de matriz con la mezcla
reguladora Li_2CO_3 : SrCO_3

Elemento	Variación relativa de la intensidad de línea (%)	Variación relativa de la concentración (%)
Al	-6,2	-5,5
Ca	+4,9	+4,0
Fe	-9,7	-7,8
Mg	-2,9	-2,9
Mn	-5,5	-5,4
Na	-3,6	-3,0
P	+8,6	+8,8
Si	+8,6	+8,6
Ti	-1,8	-1,7

3.1.4. Acción de los patrones internos y obtención de las curvas de calibrado.

Para obtener las curvas de calibrado, se han utilizado como patrones una serie de muestras naturales de diferentes procedencias, completadas con un patrón sintético (tabla 8). Se ha preferido emplear estos patrones, en lugar de los seleccionados para la determinación del uranio,

TABLA 8

Patrones generales utilizados para la determinación
de los elementos mayores constituyentes

Denominación	Procedencia
R - 1	Sintético.
Burnt Refractory No. 76	National Bureau of Standards (Estados Unidos).
Soda Feldspar	Idem.
Sulphide Ore-1	Canadian Association for Applied Spectroscopy (Canadá).
Basalte BR	Centre de Recherches Pétrogra- phiques et Géochimiques (Nancy, Francia).
Granite GH	Idem.
Mezcla de 1 parte de Manganese Ore "A" y 9 partes de Argillaceous Limestone	Bureau of Analysed Samples Ltd. (Inglaterra) y National Bureau of Standards (Estados Unidos), respectivamente.
Biotite Ferrifère Mica - Fe	Centre de Recherches Pétrogra- phiques et Géochimiques (Nancy, Francia).
Syenite Rock-1	Canadian Association for Applied Spectroscopy (Canadá).
Silica Brick No. 102	National Bureau of Standards (Estados Unidos).

ya que su composición se conoce con gran exactitud (por haber sido analizados por diferentes laboratorios de todo el mundo) y su naturaleza es más variada. Este hecho permite evaluar con mayor fidelidad la influencia de los efectos de matriz sobre las curvas de calibrado; por otra parte, es factible cubrir intervalos de concentración más amplios para la determinación de los distintos elementos mayores constituyentes. En el caso del fósforo, al ser inadecuadas las concentraciones comprendidas por dichas muestras, ha habido que recurrir al empleo exclusivo de patrones sintéticos que contienen, además, los restantes mayores constituyentes en concentraciones variables. Los valores de las concentraciones para los distintos elementos se relacionan en las tablas 9 y 10.

Estos patrones han sido diluidos con la mezcla reguladora seleccionada y grafito (que contiene los patrones internos Co, In y Pd) en las proporciones 1:20:20, realizándose la excitación de las cargas diez veces en las condiciones de la tabla 1. Con objeto de completar la corrección de los efectos de matriz y, en todo caso, de mejorar la precisión de los resultados, se han ensayado los distintos patrones internos. De acuerdo con los valores de las precisiones y teniendo en cuenta la dispersión de los puntos en las distintas curvas de calibrado, se han elegido los siguientes: cobalto para el titanio; indio para el aluminio, el manganeso y el silicio; litio para el calcio, hierro y magnesio, y estroncio para el sodio. En las figuras 17 y 18 se representan las curvas obtenidas.

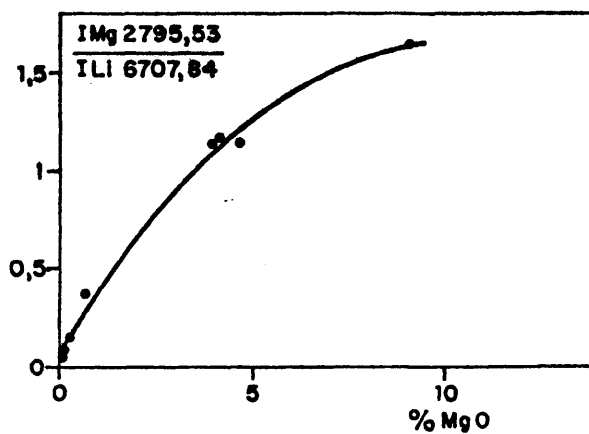
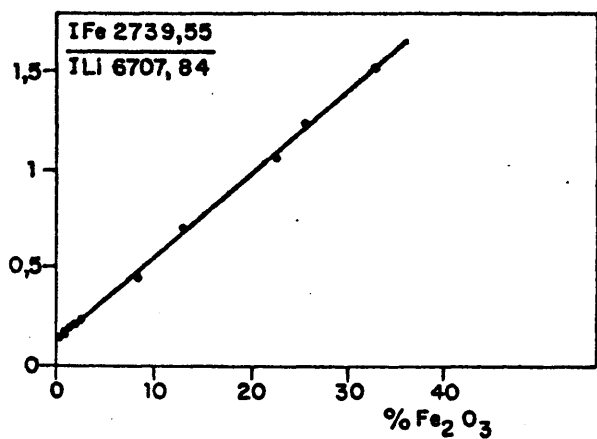
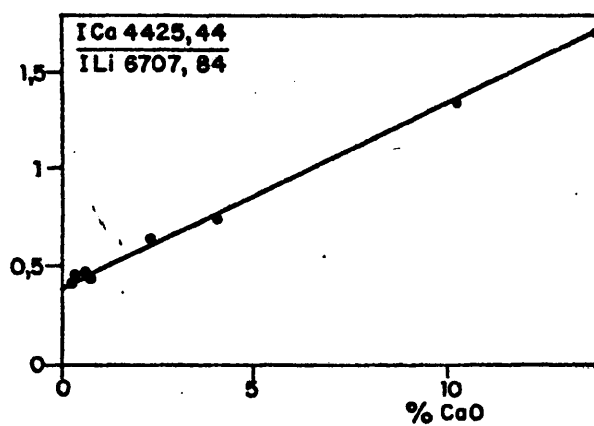
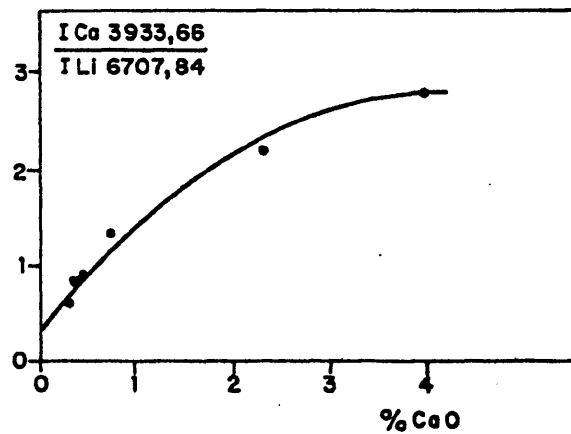
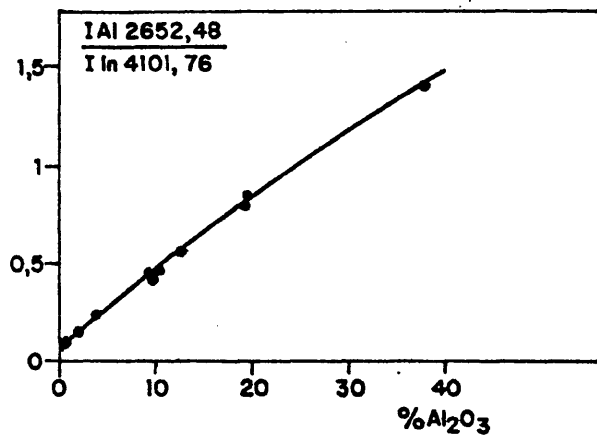


FIG. 17.- CURVAS DE CALIBRADO DE LOS ELEMENTOS Al, Ca, Fe Y Mg.

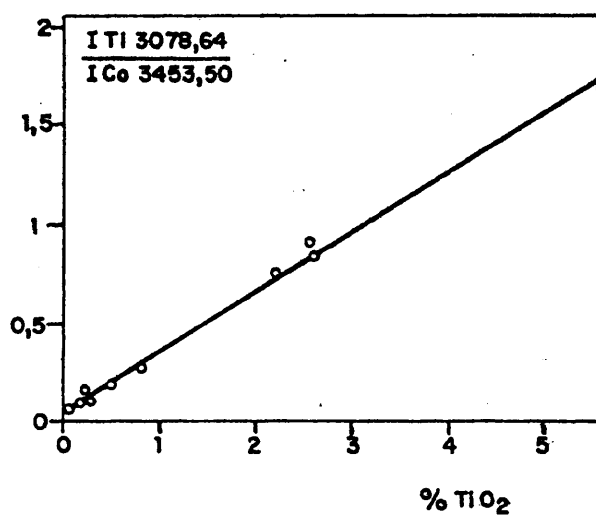
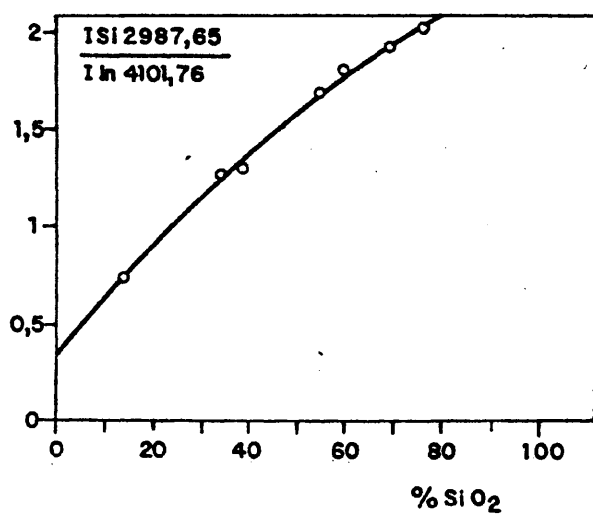
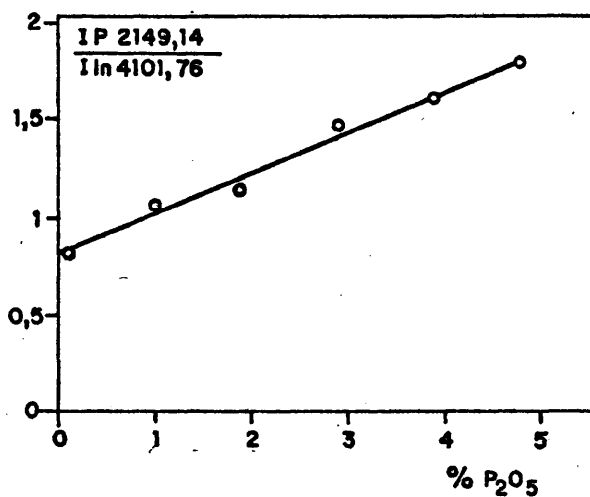
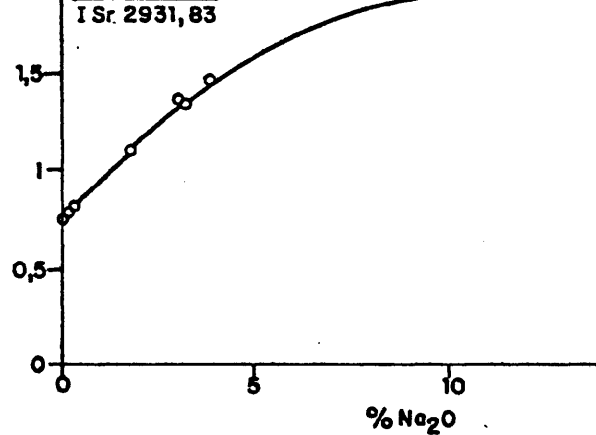
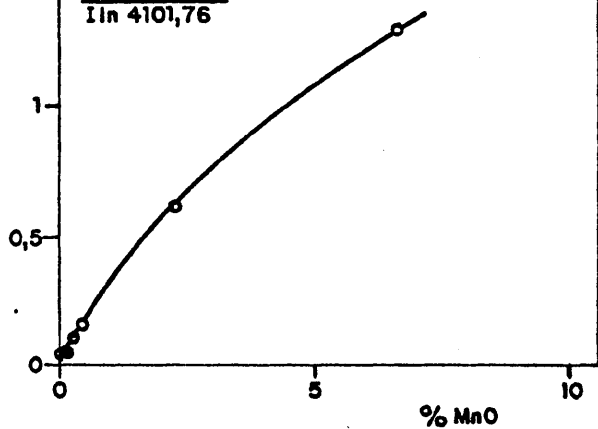


FIG. 18.- CURVAS DE CALIBRADO DE LOS ELEMENTOS Mn, Na, P, Si Y Ti.

TABLA 9

Concentraciones de los patrones generales, en %

Patrón	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	Na ₂ O	SiO ₂	TiO ₂
R - 1	0,56	-	22,35	8,94	2,24	-	-	5,59
Burnt Refractory No. 76	37,67	0,27	2,38	0,58	-	0,15	54,68	2,21
Soda Feldspar	19,06	0,36	0,067	0,053	<0,001	10,73	68,66	0,017
Sulphide Ore - 1	9,46	3,96	32,70	3,93	0,11	1,03	34,52	0,81
Basalte BR	10,20	13,80	12,88	13,28	0,20	3,05	38,20	2,60
Granite GH	12,50	0,69	1,34	0,03	0,05	3,85	75,80	0,08
Manganese Ore "A": Argillaceous Limestone, (1:9)	3,87	-	1,65	-	6,66	-	13,34	0,15
Biotite Ferrifère Mica - Fe	19,40	0,45	25,76	4,60	0,35	0,30	34,40	2,55
Syenite Rock - 1	9,58	10,32	8,31	4,07	0,40	3,24	59,45	0,49
Silica Brick No. 102	1,96	2,29	0,66	0,21	0,005	0,015	93,94	0,16

TABLA 10

Concentraciones de los patrones específicos para la determinación del fósforo, en %

	Patrones					
	<u>M-1</u>	<u>M-2</u>	<u>M-3</u>	<u>M-4</u>	<u>M-5</u>	<u>M-6</u>
P_2O_5	4,8	2,9	1,9	1,0	3,9	0,09

3.1.5. Exactitud y precisión.

En la tabla 11 se indican las variaciones de concentración relativas correspondientes a los elementos Al, Fe, Mg, Mn, Si y Ti, en la muestra M_1 , y Ca y Na, en la muestra M_2 , producidas por los efectos de matriz y calculadas a partir de las curvas de calibrado. Por otra parte, se dan los valores correspondientes a la desviación típica de las determinaciones.

Los datos de esta tabla permiten evaluar el grado de corrección de los efectos de matriz y la precisión del método. Como puede observarse, el error relativo medio debido a dichos efectos y referido a concentraciones ($\pm 3,9\%$) es inferior al hallado sin el empleo de patrones internos ($\pm 5,3\%$). Evidentemente, según se deduce de la comparación de las tablas 7 y 11, pueden obtenerse errores más pequeños para los elementos Fe y Ti sin utilizar patrones internos; sin embargo, la precisión de los resultados empeora sensiblemente.

TABLA 11

Variaciones relativas de concentración y desviaciones típicas de las determinaciones, utilizando patrones internos

Elemento	Patrón interno	Variación relativa de la concentración (%)	Desviación típica (%)
Al	In	- 4,7	$\pm 5,7$
Ca	Li	+ 3,0	$\pm 7,3$
Fe	Li	- 9,3	$\pm 6,4$
Mg	Li	- 2,5	$\pm 4,6$
Mn	In	- 4,0	$\pm 7,3$
Na	Sr	+ 0,5	$\pm 8,3$
Si	In	+ 4,0	$\pm 7,8$
Ti	Co	+ 3,3	$\pm 10,4$

En el caso del fósforo, la alineación de puntos en las curvas de calibrado es poco satisfactoria. Para dicho elemento se han obtenido mejores resultados generales con el empleo de PbS como regulador, que también posee una eficiencia adecuada (vease tabla 6), siendo el indio el mejor patrón interno (figura 18), con el que se obtiene una precisión de $\pm 10,5\%$.

Aunque en este estudio sólo se ha considerado la corrección de los efectos de matriz debidos a la presencia de elementos de bajo potencial de ionización, en concentración alta, la aceptable alineación de puntos en las curvas de calibrado, empleando muestras patrón de naturaleza y composición muy distintas, demuestra la eficacia de las especies elegidas como reguladores espectroquímicos.

En la tabla 12 se muestran los resultados hallados analizando diferentes muestras, procedentes del Geological Survey (Estados Unidos), mediante el procedimiento descrito. La comparación con los valores medios certificados por varios laboratorios permite confirmar la validez de las conclusiones obtenidas. Por último, en la tabla 13 se dan los resultados de la determinación del fósforo en dos muestras del Centro de Investigaciones Petrográficas y Geoquímicas de Nancy (Francia). Los valores encontrados son satisfactorios, según se deduce de su comparación con los certificados.

3.1.6. Análisis de las muestras.

Una fracción de 0,025 g de la muestra, finamente pulverizada y desecada a 110° C durante una hora, se diluye con 0,5 g de una mezcla de Li_2CO_3 y SrCO_3 1:1 y con 0,5 g de polvo de grafito conteniendo 0,1% de Co_3O_4 y 0,2% de In_2O_3 . Por otra parte, una segunda porción de 0,025 g de dicha muestra, desecada y pulverizada, se mezcla con 0,5 g de PbS y 0,5 g de polvo de grafito conteniendo 0,2% de In_2O_3 .

Las correspondientes cargas de los electrodos se pesan por cuadruplicado y se excitan en las condiciones de la tabla 1, para obtener las intensidades de las líneas analíticas y las de los patrones internos. Con ellas se .

TABLA 12

Comprobación de la exactitud del método analítico, empleando la mezcla reguladora $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{SrCO}_3$

	Granite G - 2		Granodiorite GSP - 1		Andesite AGV - 1		Peridotite PCC - 1		Dunnite DTS - 1		Basalt BCR - 1	
	M	P	M	P	M	P	M	P	M	P	M	P
% Al_2O_3	15,2	15,5	16,1	15,4	17,0	17,3	0,60	0,71	0,30	0,28	13,6	13,9
% CaO	1,85	1,93	2,10	2,01	4,65	4,82	0,48	0,45	<0,2	0,05	6,40	6,85
% Fe_2O_3	2,70	2,70	4,30	4,35	7,48	6,75	7,92	8,22	8,50	8,60	12,8	13,3
% MgO	0,75	0,73	0,97	0,95	1,55	1,50	>9	43,2	>9	49,7	3,36	3,53
% MnO	<0,1	0,056	<0,1	0,046	0,10	0,10	0,10	0,12	0,11	0,12	0,21	0,19
% Na_2O	3,78	4,02	3,20	2,78	4,05	4,21	<0,1	<0,05	<0,1	<0,05	3,32	3,22
% SiO_2	70,4	69,1	71,8	67,2	62,4	59,1	39,7	42,2	42,0	41,0	54,1	54,2
% TiO_2	0,50	0,48	0,66	0,66	1,08	1,04	-	-	-	-	2,29	2,22

M, concentraciones halladas; P, concentraciones certificadas.

calculan las diferentes relaciones de intensidades y se deducen las respectivas concentraciones a partir de las curvas de calibrado, representadas en las figuras 17 y 18.

TABLA 13

Comprobación de la exactitud del método analítico para la determinación del fósforo

	<u>Basalt BR</u>		<u>Biotite Mica-Fe</u>	
	<u>M</u>	<u>P</u>	<u>M</u>	<u>P</u>
% P_2O_5	1,13	1,02	0,64	0,63

M, concentraciones halladas; P, concentraciones certifi
cadas.

3.2. Determinación del uranio por espectrometría de fluorescencia de rayos X.

3.2.1. Introducción.

En los laboratorios de rayos X de la JEN la deter
minación del uranio en minerales de prospección represen-
ta el mayor volumen de análisis de rutina. Excepto en ca
sos especiales, los resultados se requieren con una rapi-
dez incompatible con la aplicación de métodos clásicos de
adición de patrón interno, que suelen proporcionar la debida

corrección de los efectos de matriz (11). Con objeto de reducir al mínimo el tiempo de análisis, garantizando una exactitud adecuada, hemos estudiado la eficiencia de diferentes radiaciones procedentes del anticátodo del tubo, dispersadas coherente e incoherentemente por la muestra, como patrones internos o líneas de referencia.

El empleo de este tipo de radiaciones fué sugerido por Andermann y Kemp (12). Estudios posteriores (13-19) han demostrado que el grado de corrección de los efectos de matriz depende, en gran parte, de la longitud de onda seleccionada y del tipo de dispersión: coherente (Rayleigh), o incoherente (Compton). Las conclusiones obtenidas por estos autores no permiten, sin embargo, deducir normas de aplicación general.

3.2.2. Consideraciones previas.

Como se sabe, la disminución de intensidad de la radiación primaria, como consecuencia de su interacción con la materia, se debe a tres fenómenos: absorción fotoeléctrica, dispersión -o difusión- y producción de pares. El coeficiente de absorción total (μ) puede expresarse en la forma

$$\mu = \tau + \sigma + \pi$$

donde τ , σ y π representan, respectivamente, los términos correspondientes a dichos fenómenos. τ y σ no son independientes entre si: el incremento de la absorción fotoeléctrica

se traduce en una disminución del coeficiente de dispersión. La eficiencia de dispersión por unidad de masa atómica (σ_m) viene dada por la ecuación

$$\sigma_m = \frac{I_e}{2m} Z f^2 + \frac{I_e}{2m} R (1 - f^2) \quad [2]$$

en la que I_e es la eficiencia de difusión de un sólo electrón, m la masa del protón -o la del neutrón-, Z el número atómico, f el factor de estructura electrónica y R un factor de proporcionalidad, que disminuye según aumenta la longitud de onda incidente y el ángulo de dispersión. En esta ecuación el primer término expresa la dispersión coherente, y el segundo la incoherente. Cada longitud de onda del espectro primario es difundida por la muestra en las dos formas citadas. Para la dispersión Compton, el cambio de la longitud de onda viene dado por la ecuación

$$\Delta \lambda = (h/mc) (1 - \cos \phi)$$

donde h es la constante de Planck ($6,6 \cdot 10^{-27}$ erg. s), m la masa del electrón en reposo ($9,11 \cdot 10^{-28}$ g), c la velocidad de la luz ($3 \cdot 10^{10}$ cm/s) y ϕ el ángulo que forma el haz incidente con el dispersado. Por tanto,

$$\Delta \lambda = 0,0243 (1 - \cos \phi)$$

En la mayoría de los espectrómetros ϕ vale 90° . Como puede observarse, $\Delta \lambda$ es independiente de la longitud de onda y del número atómico de la matriz dispersora.

Para un espectrómetro dado, la dispersión Compton crece cuando:

- a) la energía de la radiación X aumenta, es decir, disminuye la longitud de onda.
- b) la energía de enlace de los electrones externos decrece, o lo que es equivalente, disminuye Z .

Teniendo en cuenta la longitud de onda de las radiaciones características procedentes de los anticátodos más empleados en los tubos de rayos X (Au, Cr, Mo y W), es fácil deducir de la ecuación [2] que la dispersión Compton se produce con mayor intensidad para la serie K del espectro del molibdeno. Por otra parte, y como es sabido, este anticátodo es el más idóneo para la excitación de la radiación analítica $UL\alpha_{1,2}$, debido a la favorable situación espectral de la discontinuidad de absorción L_{III} del uranio con respecto a la línea $MoK\alpha_{1,2}$. Estos hechos han sido utilizados para determinar dicho elemento en concentraciones superiores a 20 ppm, reduciendo los errores debidos a los efectos de matriz a un nivel aceptable.

Es indudable que un verdadero patrón interno, convenientemente elegido y adicionado supone un mejor tratamiento de los efectos interelementales. Sin embargo, el tiempo de preparación de las muestras es mayor y, además, pueden plantearse problemas adicionales.

3.2.3. Condición de espesor infinito.

Con objeto de conocer la influencia de la cantidad de muestra sobre la emisión de la línea $UL\alpha_{1,2}$, así como de la del fondo, hemos realizado las correspondientes medidas con una matriz de coeficiente de absorción intermedio, para

diferentes concentraciones de uranio (0,1%, 0,3% y 0,6%), en las condiciones citadas en la tabla 14. Los resultados obtenidos se ilustran en la figura 19.

TABLA 14
Condiciones instrumentales para la determinación
del uranio

- Espectrómetros: Philips PW 1540 y PW 1450.
 - Tubo con ánodo de molibdeno a 80 kV y 20 mA.
 - Portamuestras de aluminio, de 32 mm de diámetro interior.
 - Colimador de 160 μ m de separación entre láminas.
 - Cristal analizador de LiF 200 ($2d = 4,028 \text{ \AA}$).
 - Aire en el recinto espectrométrico.
 - Tiempo de recuento: 40 s.
 - Detector de centelleo.
 - Selector de alturas de impulsos.
 - Línea analítica: $UL\alpha_{1,2}$, $0,9117 \text{ \AA}$ ($26,14^\circ 2\theta$).
 - Línea de referencia: $MoK\beta_{1,3}$ Compton, $0,6568 \text{ \AA}$ ($18,78^\circ 2\theta$).
-

Como puede observarse, el denominado "espesor infinito" en espectrometría de fluorescencia X se alcanza en este caso con pesos de muestra superiores a 4 g. Sin embargo, y con el fin de prever la influencia de las variaciones de matriz, hemos preferido fijar dicho peso en 5 g. Es evidente que utilizando esta o mayores cantidades

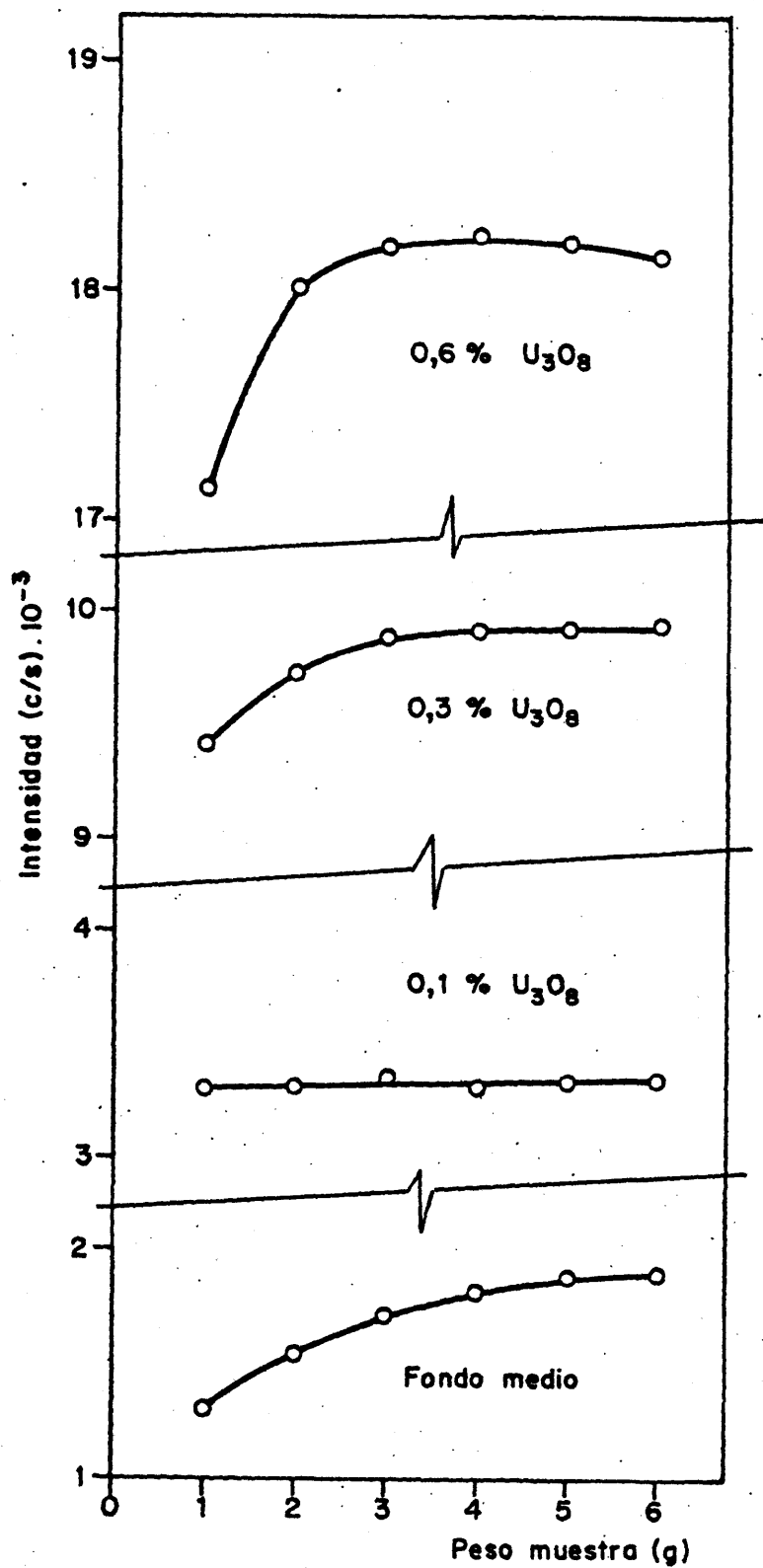


FIG. 19.- INFLUENCIA DEL PESO DE LA MUESTRA EN LA CONDICION DE ESPESOR INFINITO.

de muestra las intensidades citadas no deben experimentar cambios apreciables, por lo que puede suprimirse la pesada. No obstante, para reducir el efecto de las variaciones de la compacidad, se opera a volumen prácticamente constante. Para ello, los portamuestras se llenan hasta el mismo nivel.

3.2.4. Corrección de los efectos de absorción.

Con el fin de estudiar el efecto de las variaciones del coeficiente de absorción másico de la muestra sobre la radiación $UL\alpha_{1,2}$, se han preparado dos series de patrones sintéticos (A y B) conteniendo 30% y 1% de Fe_2O_3 , respectivamente y concentraciones de U_3O_8 comprendidas entre 0,01% y 4%. En ambos casos la matriz utilizada ha sido el SiO_2 .

En la figura 20 se representan los espectros correspondientes a dos patrones de estas series, los cuales contienen 1% de U_3O_8 ; ambos han sido obtenidos con cristal analizador de LiF (200) y colimador primario de 150 μm . De su comparación puede deducirse que el espectro continuo a $23-24^\circ 2\theta$ (0,803-0,837 Å), así como la radiación $MoK\beta_{1,3}$ Compton, parecen seguir el cambio de intensidad experimentado por la radiación $UL\alpha_{1,2}$ (los coeficientes de absorción másicos de estos patrones para la citada línea son, respectivamente, 22,6 y 9,4 $cm^2 g^{-1}$). Por otra parte, se infiere que la radiación $MoK\beta_{1,3}$ Rayleigh es menos sensible a los cambios del número atómico medio de la matriz.

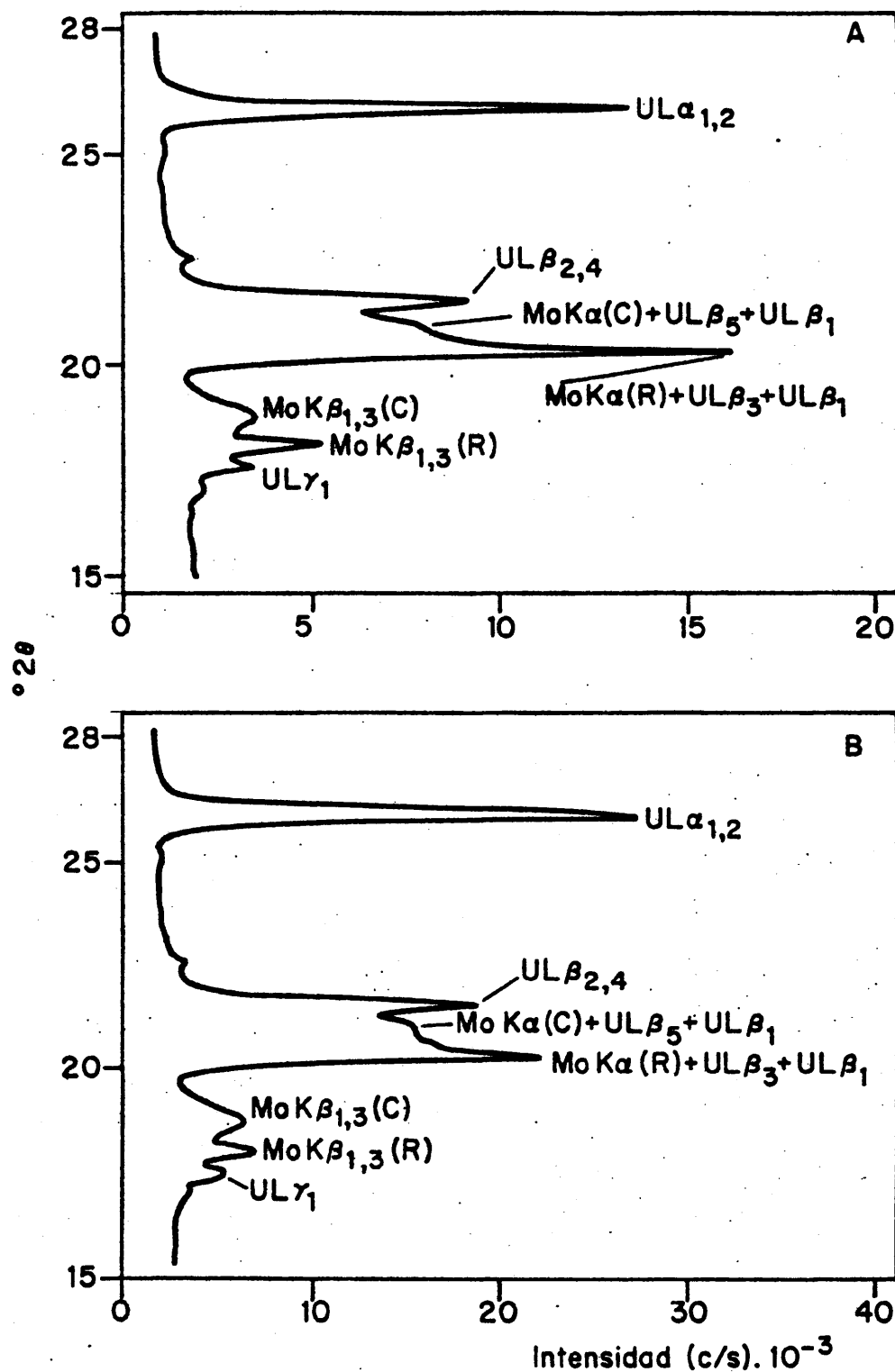


FIG. 20.- ESPECTROS CORRESPONDIENTES A DOS MUESTRAS PATRON CONTENIENDO 1% DE U_3O_8 , OBTENIDOS CON ANODO DE MOLIBDENO. (A) MATRIZ CON 30% DE Fe_2O_3 . (B) MATRIZ CON 1% DE Fe_2O_3 . (C) DISPERSION COMPTON. (R) DISPERSION RAYLEIGH.

Las interferencias espectrales de diferentes líneas del uranio sobre la $K\alpha_{1,2}$ Rayleigh y Compton del molibdeno impiden considerar ésta como posible patrón interno; sería preciso emplear un cristal de mayor poder de resolución, tal como el de LiF (220) o el de topacio, cuyas eficiencias de reflexión para la línea analítica del uranio son mucho menos satisfactorias, lo que afectaría a la sensibilidad y al límite de detección. Sin embargo, la utilización de este tipo de cristal permitiría resolver mejor las componentes Rayleigh y Compton de las líneas de molibdeno.

Con el fin de conocer cuantitativamente la eficiencia de las radiaciones dispersadas por la muestra como patrones internos de la $UL\alpha_{1,2}$, se midieron las respectivas intensidades en las condiciones de la tabla 14. Los resultados vienen dados en la figura 21, en la que es interesante observar la distinta forma de cada curva de calibrado y el grado de convergencia entre las relativas a las series A y B de patrones. Para una matriz dada, dicha forma indica la importancia del fenómeno de autoabsorción, cuya intensidad aumenta al hacerlo el contenido de U_3O_8 (el coeficiente de absorción másico del uranio para la radiación $UL\alpha_{1,2}$ es $101,7 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$). Evidentemente se ha comprobado que el efecto producido por el tiempo muerto del detector es despreciable.

Del examen de la figura 21(a) puede deducirse la importancia de los errores introducidos al no utilizar ningún tipo de corrección de los efectos de matriz. El

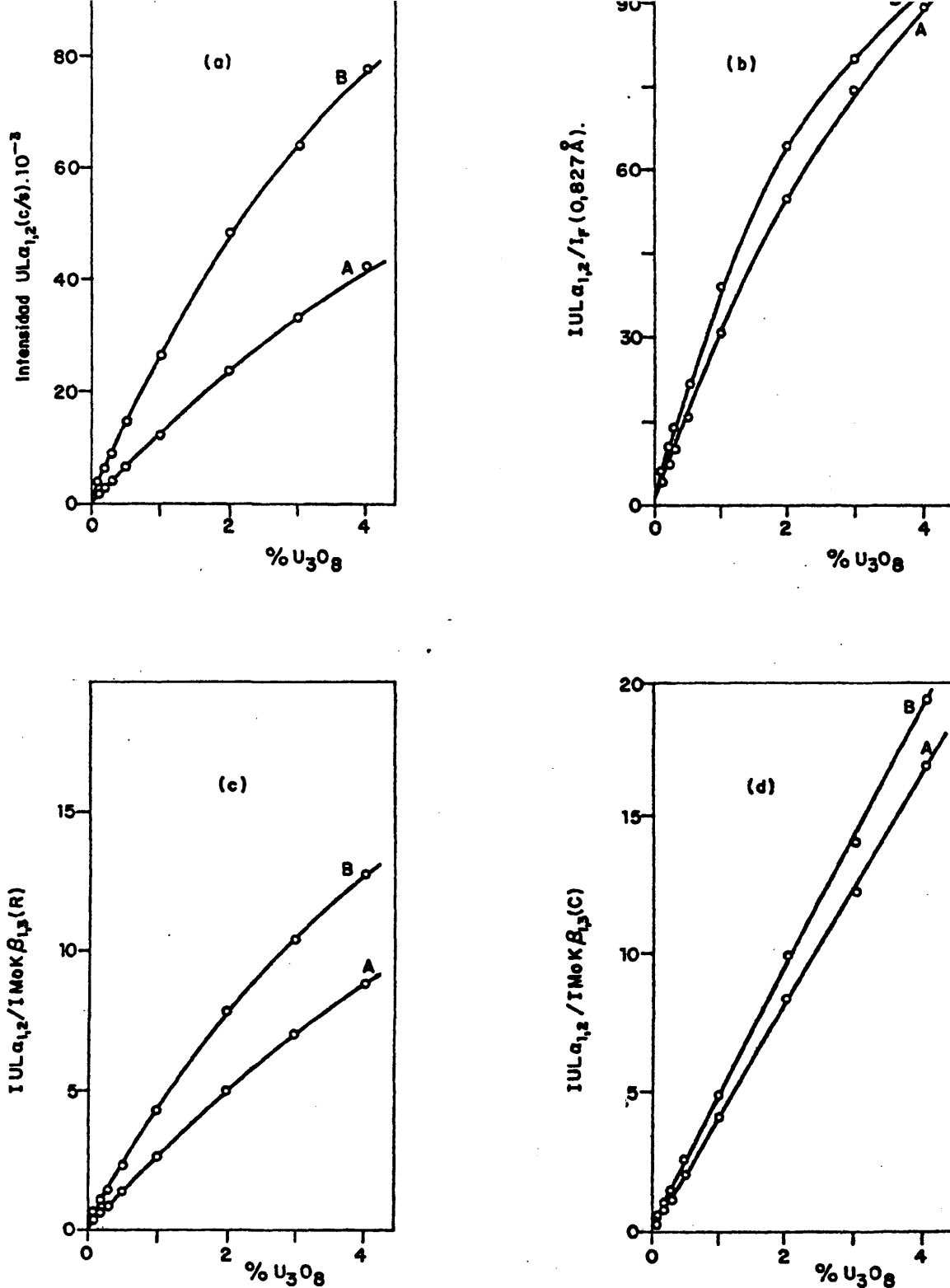


FIG. 21.- CURVAS DE CALIBRADO DEL URANIO: (a) SIN CORRECCION DE LOS EFECTOS DE MATRIZ, (b) EMPLEANDO UNA RADIACION DEL ESPECTRO CONTINUO COMO PATRON INTERNO, (c) UTILIZANDO LA RADIACION $MoK\beta_{1,3}$ (RAYLEIGH), (d) CON LA RADIACION $MoK\beta_{1,3}$ (COMPTON). (A) MATRIZ CON 30% Fe_2O_3 . (B) MATRIZ CON 1% Fe_2O_3 .

empleo del fondo espectral, medido a $23,7^{\circ}$ 2θ debe introducir una notable mejora en la exactitud de los resultados, según se infiere de la figura 21(b). La intensidad de esta región del espectro continuo ($0,827 \text{ \AA}$) parece seguir con cierta proporcionalidad el efecto de los cambios de matriz; sin embargo, al ser su longitud de onda mayor que la de la discontinuidad L_{III} del uranio ($0,722 \text{ \AA}$) no corrige los resultados del fenómeno de autoabsorción. Por otra parte, el empleo del selector de alturas de impulsos para mejorar la relación entre pico y fondo haría que los efectos de la deriva instrumental experimentados en éste afectasen excesivamente a la relación analítica.

La figura 21(c) indica que la radiación $\text{MoK}\beta_{1,3}$ Rayleigh proporciona sólo una corrección muy limitada. Aunque la solución completa al problema que nos ocupa hubiera consistido en que las series de patrones A y B diesen origen a una sola recta de calibrado, la figura 21(d) demuestra que la mejor corrección general de todos los efectos de absorción se consigue con la radiación $\text{MoK}\beta_{1,3}$ procedente del tubo y dispersada incoherentemente por la muestra. Empleando patrones de naturaleza análoga a las muestras, los errores pueden ser reducidos a un nivel inferior al que se deduce de esta figura.

Se ha comprobado que la radiación $\text{ThL}\gamma_1$ ($0,6531 \text{ \AA}$), que interfiere con la línea de referencia seleccionada, no introduce ningún error apreciable para concentraciones de torio inferiores al 2%. Por otra parte, la eventual

presencia de niobio en las muestras requiere las correcciones oportunas, a causa de la interferencia de las líneas $\text{NbK}\beta_1$ y $\text{NbK}\beta_3$, cuyas longitudes de onda son 0,6658 y 0,6663 Å, respectivamente.

3.2.5. Influencia del tamaño de partícula.

Para evaluar conjuntamente la influencia de la naturaleza y del tamaño de las partículas sobre las intensidades de las líneas $\text{U}\alpha_{1,2}$ y $\text{MoK}\beta_{1,3}$ Compton, se han tamizado diferentes muestras naturales conteniendo concentraciones de uranio comprendidas entre 0,1% y 0,6%. En la figura 22 se representan los resultados medios hallados para tamaños de partícula comprendidos entre 60 y 400 μm . Dichas intensidades han sido obtenidas con el espectrómetro de mayor sensibilidad (PW 1450), en las condiciones operatorias de la tabla 14. De la citada figura se infiere un importante efecto sobre la línea analítica $\text{U}\alpha_{1,2}$; sin embargo la seleccionada como patrón interno es poco sensible a los cambios de las variables estudiadas.

Las diferencias de intensidad observadas pueden ser debidas a la heterogénea distribución natural de los componentes mineralógicos en distintos tamaños de partícula y al diámetro de las partículas propiamente dicho. Con objeto de distinguir los efectos debidos exclusivamente a este último, cada una de las fracciones tamizadas anteriormente ha sido pulverizada hasta conseguir un tamaño de grano bastante uniforme, próximo a 60 μm . En la tabla 15 se in-

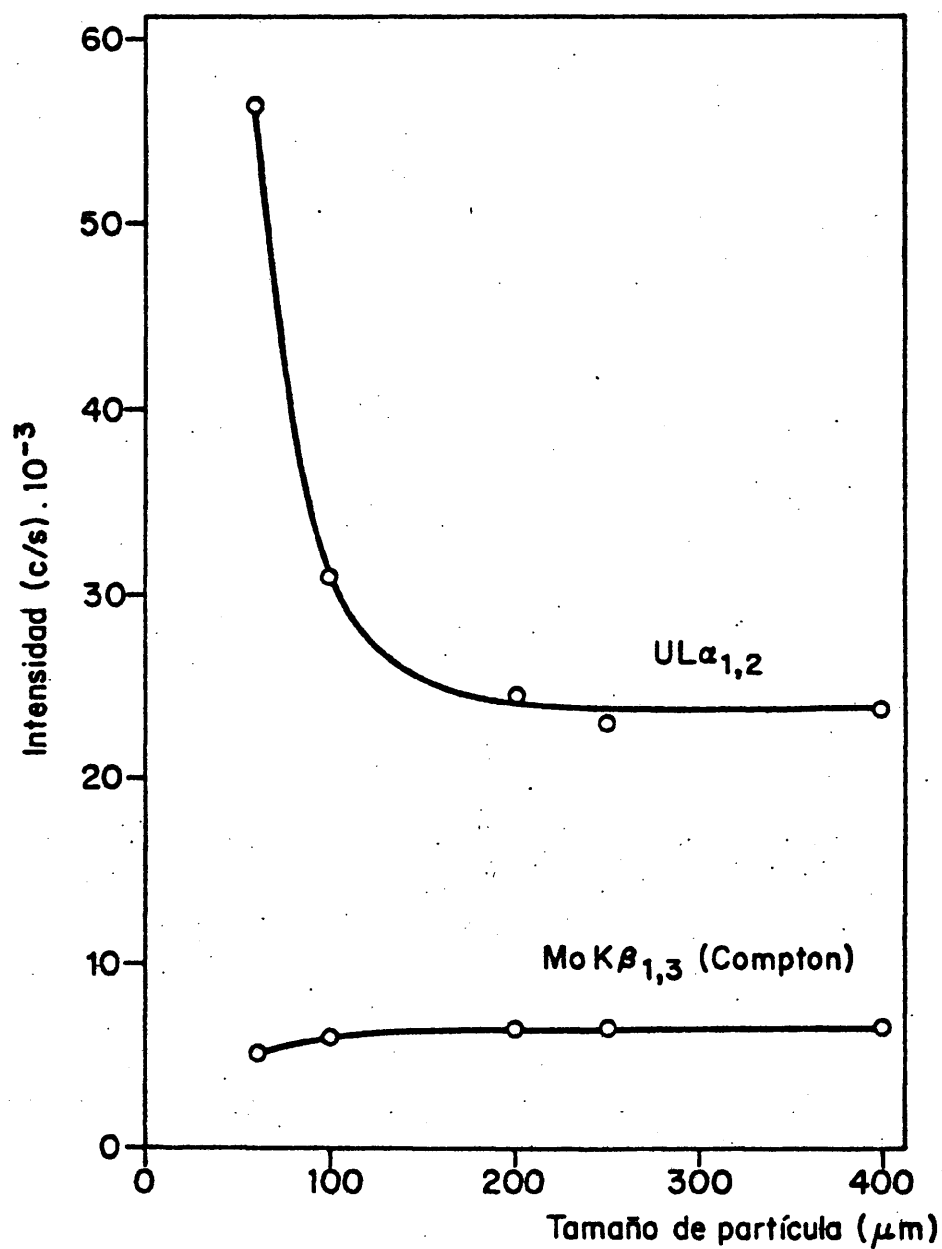


FIG. 22.- INFLUENCIA DE LA NATURALEZA Y DEL TAMAÑO DE LAS PARTICULAS SOBRE LAS INTENSIDADES DE LINEA.

dican los incrementos relativos de la concentración del uranio, hallados a partir de las correspondientes variaciones de las intensidades de línea. Como valores de referencia se han empleado los deducidos con los tamaños de partícula iniciales.

TABLA 15

Variaciones de la concentración aparente del uranio, deducidas para un tamaño final de partícula uniforme (60 μm)

<u>Tamaño de partícula inicial (μm)</u>	<u>Incremento relativo de concentración (%)</u>
100	11
250	17
400	24

3.2.6. Obtención de la recta de calibrado.

Se han utilizado patrones naturales procedentes del Geological Survey y del New Brunswick Laboratory (Estados Unidos), Department of Energy, Mines and Resources (Canadá) y Junta de Energía Nuclear (España). Algunos de estos últimos han sido preparados especialmente por dicho organismo para formar parte del catálogo de patrones de uranio del O.I.E.A. (Organismo Internacional de Energía Atómica). En la tabla 16 se indican las correspondientes

concentraciones. Las medidas de las intensidades, analítica y de referencia, se han efectuado en las condiciones citadas anteriormente. Los parámetros de la recta de calibrado obtenida son los siguientes: ordenada en el origen 0,005, pendiente $4,09 (\%)^{-1}$ y desviación típica absoluta 0,019%.

TABLA 16

Concentraciones de los patrones utilizados para la determinación del uranio

Patrón	% U_3O_8
Calaf (J.E.N.)	0,0183
DH-1 (D.E.M.R.)	0,2087
DL-1 (D.E.M.R.)	0,0048
Fraga (J.E.N.)	0,0200
76 (N.B.L.)	0,0118
81 (N.B.L.)	0,0023
1 (O.I.E.A.)	0,3140
3 (O.I.E.A.)	0,4200
4 (O.I.E.A.)	0,3757
5 (O.I.E.A.)	0,0140
6 (O.I.E.A.)	0,0387
7 (O.I.E.A.)	0,5267
8 (O.I.E.A.)	0,1410
Ratones M-35 (J.E.N.)	0,3260
Ratones M-44 (J.E.N.)	0,1040
Ratones P-53R (J.E.N.)	0,0490

3.2.7. Análisis de las muestras.

Con objeto de evitar la influencia del tamaño de partícula sobre la exactitud de los resultados, es necesario pulverizar previamente las muestras hasta obtener un tamaño de grano uniforme, próximo a 60 μm . Según se indica en esta memoria, la línea seleccionada como patrón interno para la determinación del uranio no corrige este tipo de efectos de matriz.

La condición de espesor infinito se consigue operando con cantidades de muestra mayores que 4 g. Una vez conocido el volumen correspondiente a 5 g para la de menor densidad, la pesada resulta innecesaria, siempre que los portamuestras se llenen hasta un nivel de referencia adecuado.

Las medidas de las intensidades se realizan de forma automática empleando el espectrómetro PW 1450.

ESTUDIO DE LOS FENOMENOS DE VOLATILIZACION-EXCITACION

4. ESTUDIO DE LOS FENOMENOS DE VOLATILIZACION-EXCITACION.

4.1. Evaluación de los parámetros y procesos fundamentales en arco de corriente continua.

4.1.1. Introducción.

Si se pretendiese describir de una manera real el conjunto de fenómenos que tienen lugar en el arco de corriente continua, pronto se observaría la dificultad de explicar cualquiera de ellos prescindiendo de los otros. Es tan estrecha la dependencia entre las variables que condicionan la emisión de radiaciones en esta fuente, que el conocimiento de una de aquellas requiere algún tipo de información sobre las demás; por consiguiente, es difícil encontrar estudios completos de esta naturaleza.

En los trabajos descritos en la presente memoria, se ha procurado utilizar o desarrollar un número suficiente de procedimientos válidos para investigar con detalle los mecanismos de volatilización-excitación que tienen lugar en presencia de distintos reguladores espectroquímicos. Para ello, se ha comenzado evaluando la influencia de distintos parámetros del arco y analizando la importancia de algunos procesos.

4.1.2. Estudio de las condiciones de equivalencia de los generadores.

Según se ha indicado en 3.1., la determinación de los elementos mayores constituyentes en minerales de uranio se realiza con un equipo de emisión, de lectura directa (cuantómetro), cuyas ventajas sobre los espectrógrafos convencionales en este tipo de análisis son sobradamente conocidas. Sin embargo, el estudio de los mecanismos de volatilización-excitación requiere mayor flexibilidad que la proporcionada por dicho equipo, especialmente para la medida de los parámetros del plasma, en la que, según se discute más adelante, es preciso considerar diversos pares de líneas espectrales, termométricos y manométricos; en estos casos se ha utilizado un espectrógrafo de prisma de cuarzo.

El problema más importante que podía haber planteado el uso paralelo de estos aparatos es el de las diferencias entre sus respectivos generadores (A.R.L. y JACO-1), cuyos parámetros eléctricos condicionan la potencia disipada en el arco y, por tanto, el proceso de volatilización-excitación. Este hecho ha impedido el empleo de un espectrógrafo de red de la firma Jarrell Ash Co. -de mayor poder de resolución y mejor dispersión en ciertas regiones espectrales-, debido a que su generador (JACO-2) muestra características muy distintas a las de los otros.

Para deducir las condiciones de equivalencia entre los tres generadores mencionados, se ha comenzado corrigiendo la diferencia de lectura entre sus correspondientes amperímetros, empleando un instrumento debidamente calibrado.

En un segundo ensayo, ajustando la intensidad de corriente a 10 A mediante electrodos sin carga, se han excitado tres series de ánodos conteniendo 10 mg de una mezcla de Li_2CO_3 :grafito (1:1). Una vez estabilizado el arco, las intensidades indicadas por los generadores JACO-1, JACO-2 y A.R.L. son 11, 13,4 y 11 A, respectivamente. Por otra parte, las curvas de variación de la diferencia de potencial registradas durante el proceso de combustión con el JACO-2 muestran un agotamiento de la carga más rápido que con los otros, y mayores fluctuaciones de la tensión.

Para hallar la relación entre la intensidad de la corriente y la velocidad de agotamiento de la carga, se han excitado conjuntos de cinco electrodos durante 30 s. Se han empleado los tres generadores citados, variando la intensidad en régimen estable entre 9 y 12 A. En la figura 23 se representan los resultados medios obtenidos, que no dependen del aparato.

De estos ensayos puede deducirse que aunque la citada intensidad podría ser ajustada a un valor equivalente para los tres generadores, el distinto comportamiento del JACO-2 aconseja prescindir de su utilización.

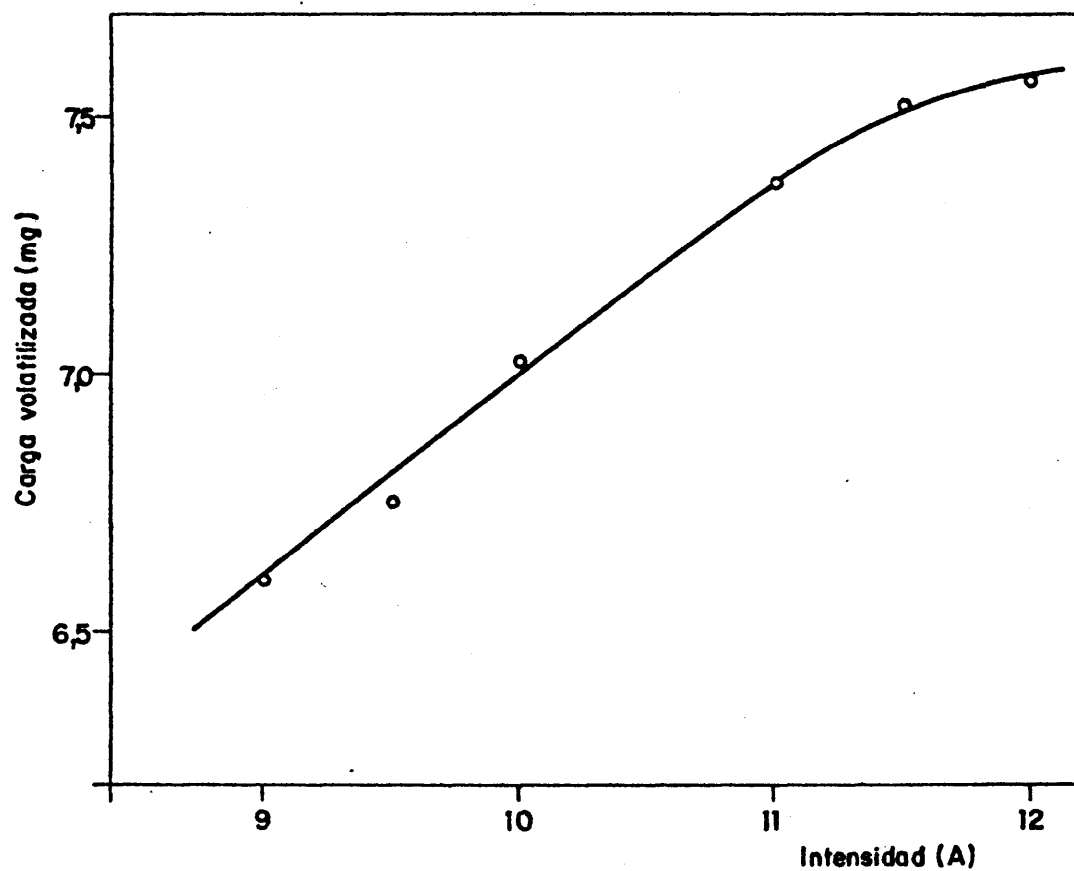


FIG. 23.- EFECTO DE LA INTENSIDAD DE CORRIENTE SOBRE EL AGOTAMIENTO DE LA CARGA.

Por el contrario, los resultados hallados con el JACO-1 y el A.R.L. no se diferencian significativamente, una vez corregida la diferencia entre sus amperímetros. Para efectuar los ajustes de la intensidad de la corriente de una forma fiable y reproducible, se ha tomado como referencia el empleo de electrodos en cortocircuito (13 y 12 A, respectivamente, para los aparatos seleccionados).

Con objeto de confirmar la equivalencia deducida, se ha efectuado un estudio del agotamiento de la carga de dos series de 10 electrodos, excitados respectivamente con los generadores mencionados durante 30 s. La diferencia entre los valores medios obtenidos para ambas series es inferior al 1%.

4.1.3. Influencia de la aspiración, refrigeración y reajuste de la distancia entre los electrodos.

El desarrollo de métodos de análisis espectroscópico de emisión, así como el estudio de los procesos que tienen lugar en el arco de corriente continua, requieren la normalización de los parámetros instrumentales. Sin embargo, algunos de éstos no son fácilmente reproducibles, especialmente cuando han de realizarse medidas o ensayos equivalentes en distintos equipos.

Cuando se utiliza un dispositivo de aspiración para extraer los gases y vapores del plasma del recinto de excitación, las variaciones del caudal de aire aspirado

pueden afectar a la velocidad de transporte de materia en la columna del arco, influyendo sobre el proceso de volatilización-excitación.

El grado de refrigeración de las pinzas soporte puede influir sobre la forma en que se establece el equilibrio térmico de la descarga, particularmente cuando el cátodo y el soporte del ánodo presentan gran superficie de transmisión de calor o cuando el propio ánodo se encuentra en contacto directo con la pinza.

La distancia entre ánodo y cátodo es uno de los parámetros perfectamente establecidos al comienzo de la excitación de la muestra; sin embargo, los electrodos se van consumiendo con el tiempo. El reajuste de dicha distancia garantiza la constancia de la intensidad radiante ($W\ sr^{-1}$), pero en la práctica puede tener alguna influencia sobre la reproducibilidad del proceso de volatilización, si da lugar a variaciones en la posición de la columna del arco.

Las curvas de volatilización-excitación constituyen la fuente de información más importante en el desarrollo de métodos de análisis espectroscópico de emisión, a pesar de que su reproducibilidad no es demasiado satisfactoria. En nuestro caso hemos utilizado estas curvas con distintos fines: analíticos propiamente dichos, estudio de los mecanismos de volatilización-excitación de los diferentes elementos a determinar y explicación de la eficiencia de algunos compuestos ensayados como reguladores espectroquímicos.

Antes de interpretar este tipo de curvas, hemos estudiado la influencia ejercida sobre ellas por las variaciones de los parámetros citados anteriormente: aspiración, refrigeración y distancia entre los electrodos.

Con este objeto se han seleccionado tres elementos de distinta volatilidad, presentes en la carga de los electrodos en forma de Al_2O_3 , In_2O_3 y TiO_2 , respectivamente. Se ha utilizado la muestra sintética M_1 , citada en 3.1.3., la cual ha sido diluida con Li_2CO_3 y grafito conductor (conteniendo los patrones internos) en la proporción 1:20:20. La excitación se ha efectuado en las condiciones indicadas en el apartado 3.1. Las correspondientes curvas de volatilización-excitación se han obtenido diez veces empleando el dispositivo de aspiración de los gases, refrigerando las pinzas y reajustando la distancia entre los electrodos -condiciones de arco controlado- y otras diez sin ninguna de estas condiciones -arco libre-. La integración, mediante pesada, de las intensidades obtenidas, la observación de la forma de las curvas y la medida de los tiempos de volatilización, han permitido deducir las siguientes conclusiones:

a) Para el indio, que es el elemento más volátil de los considerados, no se ha observado ninguna diferencia entre las curvas medias obtenidas en condiciones de arco controlado y de arco libre. La volatilización se completa en ambos casos hacia los 40 s, siendo equivalente la forma de la curva y el área integrada.

b) En el caso del aluminio tampoco se han advertido diferencias apreciables. La volatilización se completa hacia los 68 s, produciéndose en ambos casos un máximo a los 42 s, aproximadamente. La diferencia entre las intensidades medias integradas (1,6% mayor en condiciones de arco controlado) no es significativa.

c) Con el titanio se han apreciado diferencias de cierta importancia. En condiciones de arco controlado se obtiene un primer máximo a los 50 s y otro a los 64 s, mientras que en condiciones de arco libre este último se retrasa hasta los 68 s. En ambos casos la volatilización se prolonga hasta los 120 s, aproximadamente. La forma de las curvas medias es equivalente; sin embargo, la intensidad integrada con arco controlado es un 26% mayor que la correspondiente al arco libre.

Para elementos volátiles y de volatilidad moderada, tales como los estudiados (indio y aluminio, respectivamente), parece normal que no se observen diferencias entre las condiciones de arco libre y de arco controlado, sobre todo en presencia de Li_2CO_3 como regulador, que suministra litio al plasma durante 68 s, aproximadamente. Empleando las condiciones operatorias de arco libre, la distancia entre electrodos permanece prácticamente invariable (4 mm) en dicho periodo de tiempo.

En el caso del titanio, el más refractario de los elementos considerados, el retraso del segundo máximo en las condiciones de arco libre puede ser debido al incremento

de volumen del plasma al no reajustar la distancia entre los electrodos. La correspondiente disminución de temperatura hace que el agotamiento del litio se retrase ligeramente, y hasta que este elemento no desaparece no se inicia la segunda emisión del titanio. La disminución de intensidad integrada que se observa con arco libre entre los 65 s y el final de la excitación es debida, fundamentalmente, a la variación del flujo radiante captado, que tiene lugar cuando no se reajusta dicha distancia, la cual llega a alcanzar un valor de 9 mm a los 120 s.

Teniendo en cuenta las conclusiones deducidas en este estudio, es evidente que si en condiciones tan dispares como son las de arco controlado y de arco libre no se han obtenido, en general, grandes diferencias, operando en condiciones normalizadas de arco controlado las variaciones de las curvas medias de volatilización-excitación no pueden ser atribuidas a las variaciones de los parámetros considerados, ni siquiera operando con diferentes equipos.

4.1.4. Variaciones de la intensidad de las líneas espectrales en función del tiempo.

El conocimiento de la variación de la intensidad de las líneas espectrales con el tiempo de combustión tiene una gran importancia para el estudio de los procesos de volatilización-excitación que tienen lugar en el arco.

En la presente memoria hemos utilizado dos procedimientos para evaluar esta variación: el primero ha consistido en el registro instantáneo de dicha intensidad (curvas de volatilización-excitación); el segundo, nos ha permitido hallar la intensidad integrada, excitando conjuntos de electrodos durante tiempos comprendidos entre 10 y 90 s (curvas de volatilización-excitación integradas). Las condiciones instrumentales utilizadas se indican en la tabla 1.

Con respecto a la interpretación de este tipo de curvas, es conveniente destacar algunos hechos. Se acostumbra a identificar el proceso de volatilización de un elemento con la variación de la intensidad de una de sus líneas espectrales con el tiempo; sin embargo, esta intensidad también depende de los parámetros del plasma. Como resultado, la curva intensidad-tiempo no siempre varía según el grado de volatilización, pudiendo obtenerse perfiles diferentes según se emplee una línea de átomo o de ión (20), como puede deducirse de las figuras 32 y 45. Cuando el arco está controlado por un regulador espectroquímico, las condiciones del plasma son bastante constantes y estas curvas suelen reflejar realmente la magnitud del proceso de volatilización.

Otro aspecto de trascendental importancia es la naturaleza de la especie química que se encuentra en la carga del electrodo. El proceso de volatilización depende del valor de las correspondientes constantes termofísicas y termoquímicas y de la temperatura del electrodo;

las reacciones con otras especies pueden hacer variar dicho proceso. Cuando el arco incide directamente sobre la carga anódica, las condiciones de volatilización son particularmente distintas (21).

Así pues, para unas condiciones instrumentales dadas, la curva de volatilización-excitación de un elemento depende, entre otros factores, de los siguientes: especie química de la que forma parte, geometría del electrodo, reacciones termoquímicas en el seno de la carga, parámetros del arco -temperatura del ánodo y temperatura y concentración electrónica del plasma- y línea espectral utilizada. De todo ello se infiere que las mencionadas curvas deberían obtenerse con muestras naturales, utilizando las mismas matrices e intervalos de concentración de los distintos elementos que se pretenda considerar en el método analítico. El empleo de muestras sintéticas puede resultar menos satisfactorio, aunque en nuestro caso hemos optado por esta solución, dada la gran variedad de elementos y matrices incluidos en el estudio analítico.

A tenor de lo expuesto, la explicación de las curvas de volatilización-excitación, obtenidas en presencia de diferentes reguladores espectroquímicos, requiere, ante todo, el conocimiento de su origen y de las variaciones estadísticas. En ciertos casos el estudio de estas variaciónes se ha realizado integrando las áreas respectivas mediante el procedimiento de pesada. Por otra parte, se han tenido en cuenta las fluctuaciones de la posición e intensidad de los máximos y del final de la emisión.

Excepto cuando se indica lo contrario, las líneas espectrales utilizadas son las que se relacionan en las tablas 3 y 4. Según se ha citado anteriormente, en las figuras 1 a 12 se representan las curvas medias de volatilización-excitación que corresponden a los elementos mayores constituyentes y a los patrones internos adicionados al grafito. Las de los componentes metálicos de los reguladores se consideran con detalle en los apartados 4.2, 4.3. y 4.4. Para su obtención se ha empleado el espectrómetro de emisión de lectura directa A.R.L., que permite registrar sucesivamente la intensidad instantánea de las radiaciones emitidas por determinados elementos en función del tiempo.

Mediante observación visual directa, durante la excitación de varios centenares de electrodos, hemos comprobado que algunas fluctuaciones relativamente rápidas de las curvas de volatilización-excitación son debidas al desplazamiento del plasma de un punto a otro del ánodo. El arco se acerca o se aleja de la rendija, o bien se desplaza lateralmente con respecto a ésta, ya que salta entre las zonas que pueden mantener su conductividad de forma más fácil, y éstas cambian al producirse agotamientos parciales de los elementos que suministran iones al plasma.

En lo referente a las curvas de volatilización-excitación integradas, cabe destacar su mejor reproducibilidad (inherente al procedimiento de obtención). Estas curvas informan de la evolución de la intensidad de la línea espectral con el tiempo. La pendiente en cada punto está

relacionada con la velocidad de los procesos a los que de
be su origen.

4.1.5. Medida de la diferencia de potencial entre los electrodos.

La medida de la tensión entre los electrodos del arco de corriente continua ha sido empleada por Mellichamp (22) para la caracterización de elementos puros. Otros autores han utilizado esta magnitud con objeto de obtener información acerca de la uniformidad del proceso de volatilización-excitación (23) o para estudiar diferentes zonas del plasma (24). En la presente memoria se estudia la aplicación de este tipo de medidas al mejor conocimiento de los mecanismos de volatilización-excitación correspondientes a distintos reguladores espectroquímicos.

Con el fin de estudiar la relación entre los cambios de tensión y el proceso de volatilización-excitación (tanto de forma instantánea como en un periodo de tiempo determinado), las curvas respectivas se han obtenido simultáneamente. Se ha empleado el cuantómetro A.R.L. junto con un segundo registro de la misma firma, KL 44, modelo 72005, montado según el esquema de la figura 24, el cual indica la tensión instantánea entre ánodo y cátodo (V_e), en voltios, mediante una escala adecuada. Este registro se calibra mediante un arco de corriente continua entre electrodos de grafito sin carga, obtenido en las condicioo

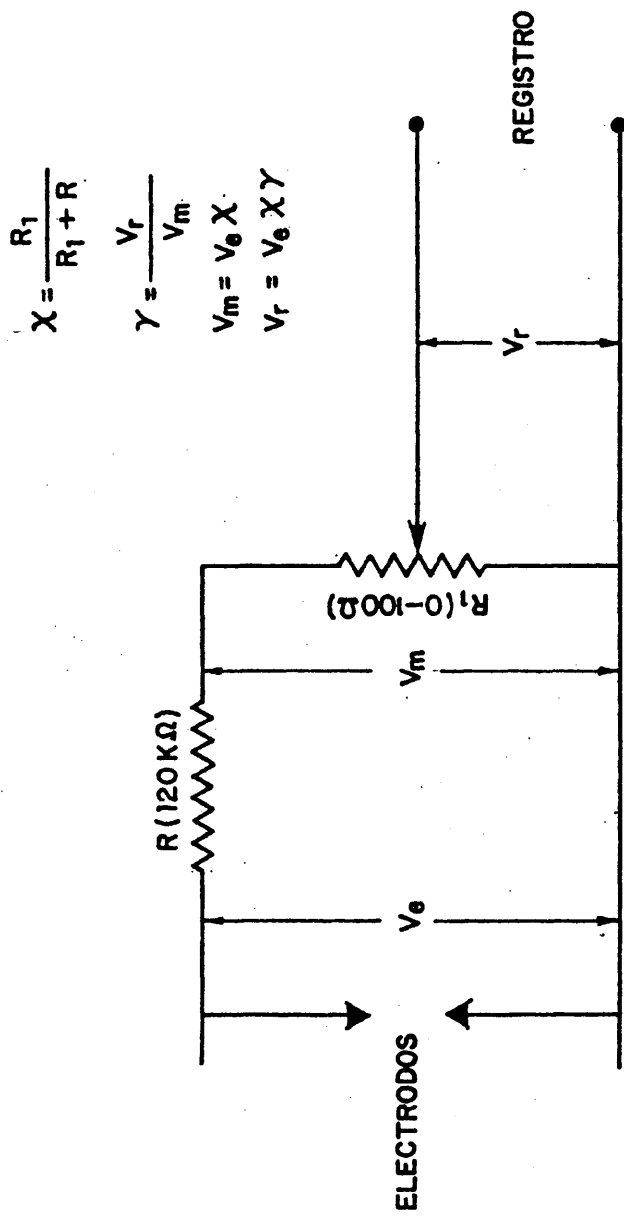


FIG. 24.- DIAGRAMA DEL CIRCUITO DE CONEXION DEL REGISTRO UTILIZADO PARA LA MEDIDA DE LA DIFERENCIA DE POTENCIAL ENTRE LOS ELECTRODOS.

nes de la tabla 1, al que, en régimen estabilizado, corresponde una diferencia de potencial de 45 V.

Cuando se cierra el circuito del generador, la tensión entre los electrodos disminuye rápidamente desde 220 V hasta el valor que corresponde al régimen del arco para una determinada carga del ánodo. Para evitar valores de V_r superiores a 50 mV (que corresponde a la máxima desviación de la escala del registro), se inicia el arco mediante un electrodo auxiliar de grafito, cuya misión principal es producir la descarga suavemente para evitar las proyecciones de muestra.

Con el fin de interpretar correctamente los datos deducidos de las curvas de variación de la tensión, hemos considerado necesario realizar un estudio de los efectos de dos importantes parámetros sobre éstas: distancia entre los electrodos -longitud del arco- e intensidad de la corriente. El primero de estos efectos ha sido evaluado en las condiciones de la tabla 1, variando la distancia mencionada entre 3 y 8 mm. En cuanto al segundo, se ha mantenido la longitud del arco en 4 mm, variando la resistencia del circuito del arco de forma que se obtuviesen intensidades de corriente comprendidas entre 5 y 12 A. En ambos casos se han registrado las correspondientes tensiones durante 60 s. En la figura 25 se representan los resultados obtenidos. Es interesante señalar las grandes fluctuaciones de la diferencia de potencial que se producen para intensidades de corriente próximas a 8 A; en estas condiciones el

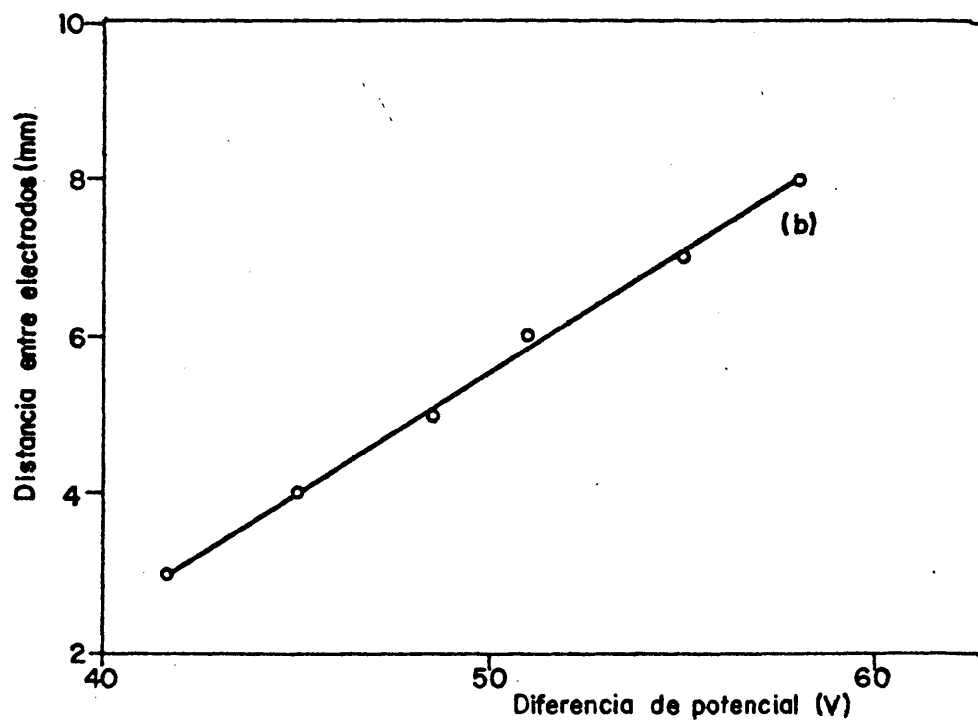
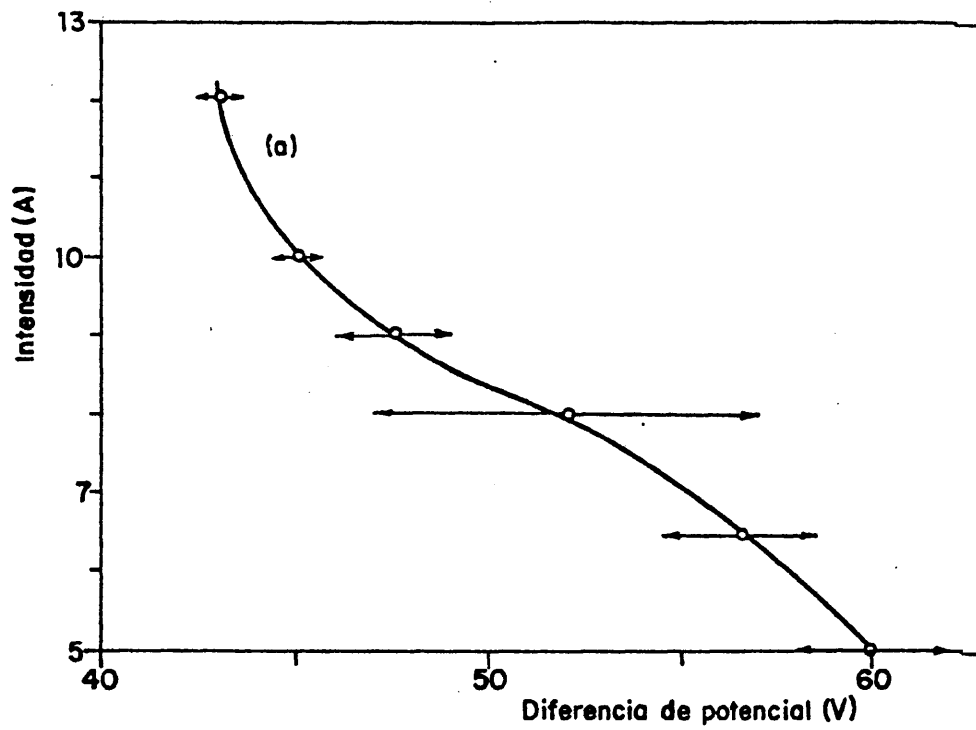


FIG. 25.— RELACION DE LA DIFERENCIA DE POTENCIAL EN EL ARCO CON LA INTENSIDAD DE CORRIENTE (a) Y CON LA DISTANCIA ENTRE ELECTRODOS (b).

arco se muestra especialmente inestable y ruidoso. Por otra parte, cabe destacar la gran influencia de su longitud. Este hecho ha sido especialmente considerado en esta memoria para poner de manifiesto diferentes alteraciones de la geometría del plasma.

Para estudiar la influencia de diferentes elementos sobre las variaciones de la tensión del arco, en presencia de un regulador espectroquímico, se han preparado doce muestras sintéticas conteniendo, respectivamente, Al_2O_3 , CaCO_3 , Co_3O_4 , Fe_2O_3 , In_2O_3 , MgO , Mn_3O_4 , Na_2CO_3 , Pd , KH_2PO_4 , SiO_2 y TiO_2 diluidos con Li_2CO_3 y polvo de grafito en las proporciones 3:20:20. Se ha seleccionado este regulador atendiendo al bajo potencial de ionización del litio (5,39 V). La excitación de estas mezclas ha sido efectuada, por triplicado, en las condiciones de la tabla 1, habiéndose obtenido las curvas de variación de tensión con el tiempo junto con las de volatilización-excitación.

Prescindiendo de pequeñas diferencias -del orden de 2 V o 3 s- todas las curvas obtenidas son equivalentes a la indicada en la figura 31, excepto la del calcio, que se representa en la figura 26. Como puede observarse, esta curva se caracteriza por un aumento muy importante de la diferencia de potencial, que se produce a partir de los 65 s, en lugar de mantenerse el valor que corresponde al arco de grafito. La explicación de este hecho se encuentra en la enorme distorsión de la geometría del plasma en este periodo: el arco aumenta de longitud y se ensancha

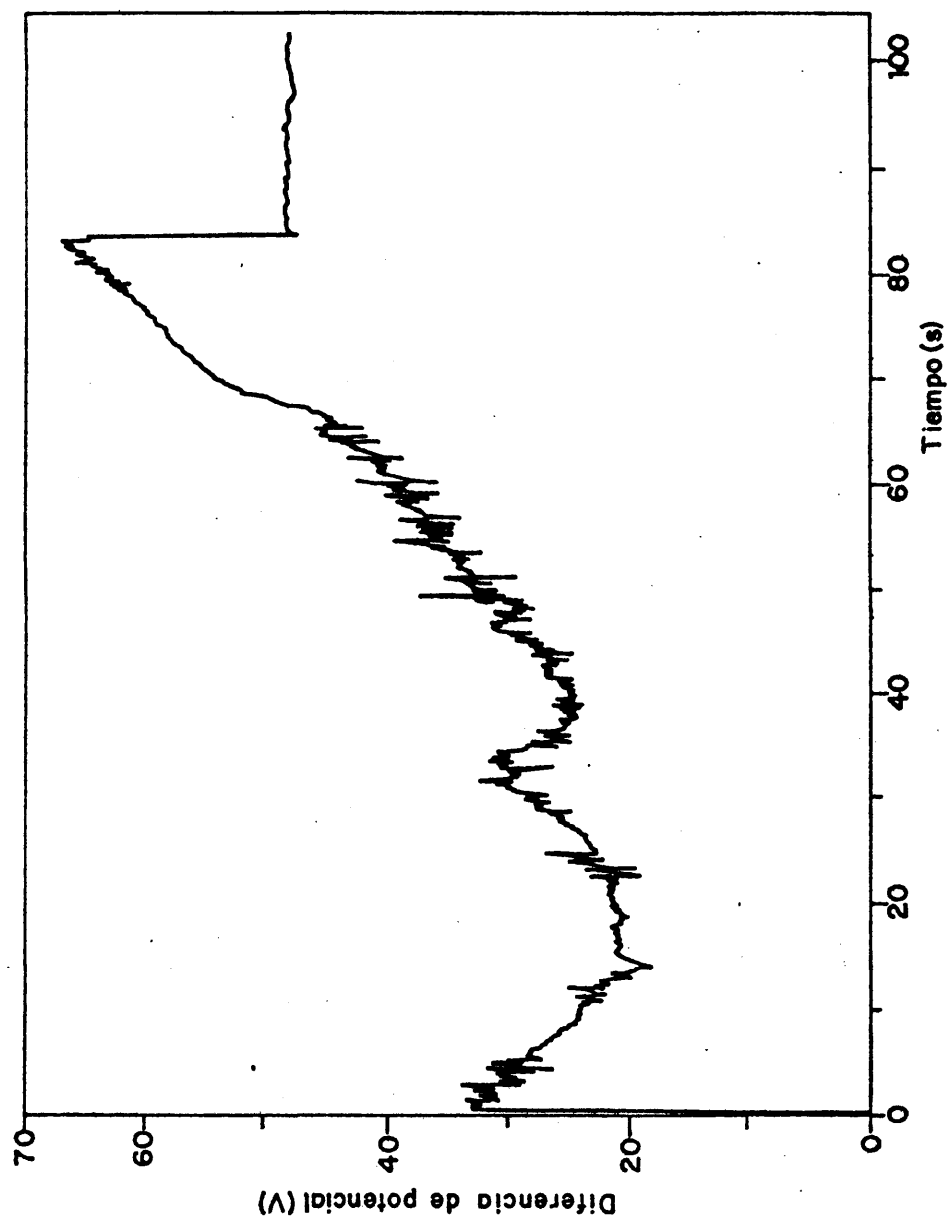


FIG. 26.-- VARIACION DE LA DIFERENCIA DE POTENCIAL ENTRE LOS ELECTRODOS EN FUNCION DEL TIEMPO CON LA CARGA $\text{CaCO}_3:\text{Li}_2\text{CO}_3$: GRAFITO (3:20:20).

de forma irregular, a causa de la naturaleza errática de la descarga. La interpretación de este fenómeno puede resumirse así: cuando la concentración del litio no es suficiente para mantener la conductividad del plasma, debido al agotamiento de este elemento, el arco salta entre diferentes puntos del ánodo y zonas del cátodo donde se ha depositado el calcio volatilizado -cuyo potencial de ionización es 6,11 V- produciéndose la mencionada distorsión. Una vez agotado este elemento, el arco recupera su longitud inicial, disminuyendo bruscamente la tensión.

Las conclusiones obtenidas con Li_2CO_3 han sido confirmadas empleando $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ como regulador espectroquímico, si bien en este caso el aumento de la tensión producido por la volatilización del calcio depositado en el cátodo tiene menor importancia. De ambos estudios se inferiere que, si la concentración del regulador es alta, los distintos componentes de la muestra no contribuyen a explicar las citadas variaciones de la diferencia de potencial, excepto en casos especiales.

Confirmando las conclusiones de Brill (25), no se ha encontrado relación entre las fluctuaciones rápidas de la tensión y las de la intensidad instantánea de la radiación. Sin embargo, existen regímenes del arco en los que se ha comprobado una dependencia muy estrecha entre dichas fluctuaciones del potencial y las de la intensidad de corriente.

No se ha podido comprobar la proporcionalidad indicada por Boumans (23) entre la variable estudiada y la temperatura del plasma. Aunque algunos incrementos significativos de la tensión entre los electrodos pueden relacionarse, aparentemente, con los valores de dicho parámetro, ha de tenerse en cuenta que los cambios de la longitud del arco producen un efecto de enmascaramiento.

4.1.6. Agotamiento de la carga del ánodo.

La composición del arco está condicionada por la volatilización de las especies desde el ánodo y por los procesos de disociación, ionización, difusión, convección y migración de los distintos componentes en el plasma. Algunos de éstos, a su vez, controlan las condiciones térmicas del electrodo; por tanto, las velocidades de entrada y salida de material en esta fuente de excitación no son independientes entre si.

El estudio de los procesos de volatilización-excitación requiere conocer la forma en que se produce el agotamiento de la carga del electrodo, si se pretende obtener conclusiones acerca de la uniformidad del proceso de transporte de material hacia el plasma. Las proyecciones de cantidades más o menos importantes de dicha carga, que pueden tener lugar muy especialmente mientras se establece el régimen térmico del arco, pueden ser un importante inconveniente en este tipo de estudios.

Anticipando, en parte, la discusión del apartado 4.1.11., cabe señalar que el paso de material desde el ánodo al plasma puede seguir, en líneas generales, dos caminos. El primero de ellos es prácticamente inútil para la emisión de radiaciones, y corresponde al caso de las proyecciones mencionadas; es evidente que la importancia de estas pérdidas depende, fundamentalmente, de la naturaleza de la carga, de su compacidad y de la geometría del electrodo. El segundo, no es en realidad único, sino que existen diferentes posibilidades en competencia, en especial:

- a) Salida directa hacia distintas regiones del plasma, o fuera de sus límites.
- b) Difusión hacia el interior del ánodo: parte de la fracción difundida puede pasar posteriormente al plasma siguiendo, a su vez, diferentes caminos.

Un electrodo de cráter poco profundo, tal como el utilizado, permite la liberación de gases y vapores con facilidad, disminuyendo apreciablemente la magnitud de las proyecciones con respecto a otros electrodos de mayor profundidad de cráter. Sin embargo, la carga no queda suficientemente protegida por la pared anódica, lo cual permite que tenga lugar el contacto directo con el plasma del arco. Este hecho puede contribuir, en algunos casos, a la irregularidad del proceso de volatilización.

Para estudiar la velocidad de agotamiento de la mencionada carga en presencia de distintos reguladores

espectroquímicos, se han excitado conjuntos de diez electrodos, durante tiempos comprendidos entre 10 y 50 s. Los valores medios correspondientes a cada intervalo de diez segundos, se han calculado a partir de los pesos de dichos electrodos con las cargas residuales y sin éstas. Para tiempos mayores de 50 s, el polvo de grafito desprendido del propio electrodo introduce errores en las pesadas de la carga residual, por lo que, en ningún caso, se han considerado válidos los resultados obtenidos. Los referidos electrodos, una vez separada la carga residual, se han reservado para estudiar el proceso de difusión.

4.1.7. Proceso de difusión de especies en el ánodo.

El ánodo de grafito sometido a la acción del arco aumenta su porosidad, favoreciendo el proceso de transporte de materia desde el cráter hasta regiones más o menos profundas del interior. La existencia de alguna fase líquida puede contribuir a ese fenómeno de difusión. En la zona de contacto pueden tener lugar reacciones de reducción y de carburación entre el grafito del propio electrodo y alguna especie de la carga, formándose una capa de gran resistencia que no se separa fácilmente cuando se procede a extraer la carga residual. La presión de vapor de las distintas especies aumenta con el tiempo, al hacerlo la temperatura del electrodo. Una parte de la fracción volatilizada penetra hacia el interior del ánodo contribuyendo al referido proceso de transporte, cuya duración e

intensidad pueden influir sobre el régimen del arco, afectando, por consiguiente, a las curvas de volatilización-excitación.

Con objeto de obtener información acerca de la difusión de diferentes especies, en presencia de un regulador espectroquímico que garantizase una adecuada reproducibilidad, se han realizado dos experiencias, utilizando las mezclas citadas en 4.1.5.

En la primera, para cada uno de los elementos estudiados, se han excitado nueve conjuntos de seis electrodos durante tiempos comprendidos entre 10 y 90 s, impresionando los espectrogramas en las condiciones de la tabla 17. Una vez separadas las cargas residuales, estos conjuntos han sido excitados nuevamente durante 50 s, (tiempo que permite la volatilización total de las fracciones difundidas), obteniendo los espectrogramas en las mismas placas utilizadas anteriormente, en las condiciones ya conocidas. Mediante fotometría de diferentes líneas, previamente seleccionadas, se han deducido las intensidades de volatilización-excitación integrada y de difusión pertenecientes a cada elemento, con las que se han obtenido las respectivas series de curvas intensidad-tiempo. Aunque la comparación entre éstas no puede ser realizada de manera absoluta (según se discute en 4.2.1.3.), sí es factible, sin embargo, establecer comparaciones relativas entre los correspondientes máximos, utilizando los resultados que se resumen en la tabla 18.

TABLA 17

Condiciones operatorias con el espectrografo Hilger

- Descarga: Arco de corriente continua, 230 V y 10 A (13 A en cortocircuito).
- Iniciación: Electrodo auxiliar de grafito.
- Electrodos: Grafito, de pureza espectral, Ultra Carbon Corporation. Anodo (electrodo inferior) de 6,35 mm de diámetro y 10 mm de longitud, con cráter de 5x2,5 mm colocado sobre un soporte de 3,18 mm de diámetro. Cátodo (electrodo superior) de 3,18 mm de diámetro.
- Distancia entre electrodos: 4 mm.
- Carga del ánodo: 10 mg de muestra diluida convenientemente y suavemente comprimida con una varilla de acero inoxidable de 4,9 mm de diámetro.
- Iluminación del espectrógrafo: Imagen sobre la lente colimadora mediante una lente esférica de cuarzo de 30,2 cm de distancia focal.
- Rendija: 26 μ m de anchura y longitud variable, según los casos.
- Filtro: De dos escalones, de transmisiones 50% y 100%, en los casos indicados.
- Placas: Eastman Kodak, S.A. nº 1.
- Zona espectral: 2700 - 4200 Å.
- Tiempo de exposición: Variable, según los casos, siendo 10 s para cada uno de los espectrogramas obtenidos mediante el procedimiento de la placa móvil.
- Revelado: Revelador Kodak D-19b a 21°C, durante 4 minutos.
- Fijado: Fijador Kodak F-5 a 21°C, durante 4 minutos.

TABLA 18

Relación entre los procesos de volatilización y de difusión

Elemento	Volatilización		Difusión máxima		I_d/I_i
	Intensidad total integrada (I_i)	Tiempo correspondiente a la intensidad instantánea máxima, (s)	Intensidad (I_d)	Tiempo (s)	
Al	74,1	55	33,4	45	0,45
Ca	87,0	40	25,0	40	0,29
Co	125	55	61,0	35	0,49
Fe	14,6	55	7,2	35	0,49
In	32,5	5	4,0	15	0,12
Mg	138	45	37,5	45	0,27
Mn	11,3	35	4,0	30	0,35
P	21,2	35	3,4	25	0,16
Pd	80,0	55	29,1	40	0,36
Si	46,5	35	19,5	35	0,42
Ti	12,1	75	3,9	65	0,32

En la segunda experiencia se han obtenido las curvas de volatilización-excitación instantánea por el proce-
dimiento de la placa móvil, con el fin de deducir los tiem-
pos para los que, en cada caso, se produce la emisión máxi-
ma. Estos tiempos se indican en la referida tabla 18 junto
con los deducidos para la máxima difusión.

El exámen de esta tabla indica que los elementos que se difunden en mayor proporción son el cobalto y el hierro, siendo la magnitud del proceso cuatro veces mayor que para el indio, cuya difusión es la menos importante. Para todos los elementos estudiados la difusión más inten-
sa se produce entre 15 y 65 s, y siempre a tiempos inferio-
res o iguales que los correspondientes a la máxima volatili-
zación, excepto en el caso de los compuestos más volátiles, tales como el In_2O_3 y el Li_2O . Este último no se relaciona en la tabla 18, al ser objeto de especial estudio en 4.2.1.3.

Con objeto de esclarecer el mecanismo de la difu-
sión para los elementos Co y Fe, se han obtenido los dia-
gramas de difracción de rayos X de capas superficiales de los electrodos, después de separar las cargas excitadas durante 35 s. Los compuestos detectados han sido los si-
guientes: mezcla compleja de óxidos de cobalto y α -Co pa-
ra las cargas que contienen Co_3O_4 inicialmente y α - Fe_2O_3 , γ - Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , α -Fe y FeC para las que contienen Fe_2O_3 como especie de partida. Estos hechos confirman la impor-
tancia de las reacciones en la superficie del ánodo.

Al tratar de interpretar la magnitud del fenómeno ha de tenerse en cuenta la influencia de la dinámica del proceso. En realidad cada punto de las curvas de di fusión da cuenta, únicamente, del resultado final de un doble proceso de transporte de materia en un tiempo determinado: por una parte, la entrada al interior del electrodo de cierto peso de una o varias especies químicas del mismo elemento; por otra, la volatilización de otras fracciones difundidas anteriormente.

Se infiere, pues, que el fenómeno de di fusión tiene una importancia considerable, que varía de unos elemen tos a otros, y que afecta al proceso de volatilización como consecuencia de su propia naturaleza y del camino seguido por las fracciones difundidas.

En la figura 27 se ilustra la influencia del modo de separar la carga del electrodo sobre las intensidades de línea de dos elementos difundidos. Para cada uno de ellos la curva de mayor intensidad corresponde a electrodos vaciados mediante simple extracción de dicha carga, mientras que la de menor intensidad se obtuvo raspando y limpiando perfectamente la superficie del cráter, procedimiento que se ha seguido habitualmente.

Por otra parte, cabe decir que sea cual sea el procedimiento elegido para evaluar directamente la magnitud del proceso de di fusión, la mayor incertidumbre reside en si al separar la mencionada carga ha sido arrancada

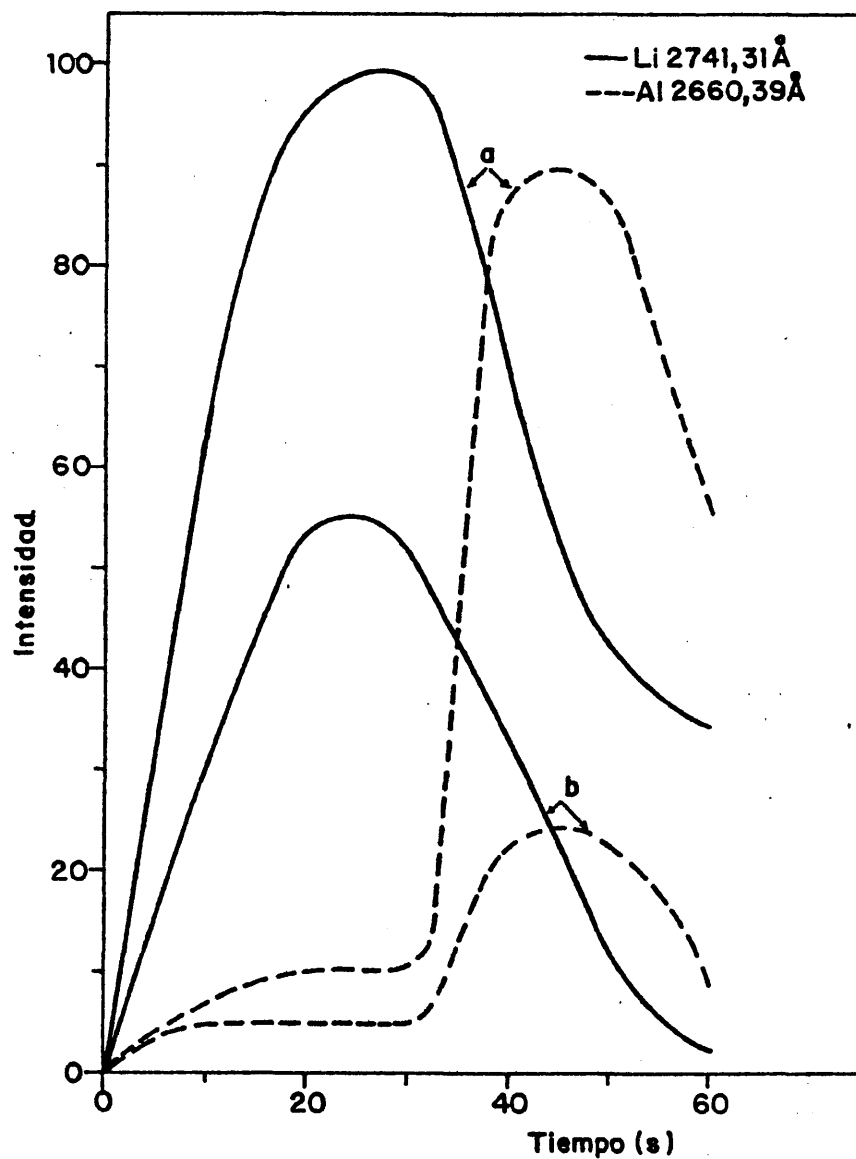


FIG. 27.- INFLUENCIA DEL GRADO DE DESPRENDIMIENTO DE LA CARGA ANODICA SOBRE LAS INTENSIDADES DE DIFUSION: (a) DESPRENDIMIENTO SIMPLE, (b) ELIMINACION DE LA CAPA SUPERFICIAL DEL CRATER.

la capa superficial del cráter. Estimamos que esta es la causa de error más importante, y de nada sirven procedimientos muy elaborados para la medida de I_d .

4.1.8. Reacciones termoquímicas. Identificación de productos de reacción mediante difracción de rayos X.

Las reacciones termoquímicas que pueden tener lugar en el seno de la carga anódica afectan de distinta forma al proceso de volatilización-excitación. En líneas generales pueden ser clasificadas en tres grupos:

- a) Reacciones que favorecen el proceso de volatilización: suelen implicar la formación de algún haluro volátil.
- b) Reacciones que no tienen influencia apreciable sobre el referido proceso, tales como las de reducción de ciertos óxidos metálicos que dan origen a compuestos menos oxidados, -incluso al correspondiente metal- que tengan análogas características termofísicas.
- c) Aquellas que proporcionan productos de reacción más refractarios que las especies originales. En este grupo pueden destacarse las de formación de carburos y de boruros metálicos.

Aunque el estudio termodinámico de las posibles reacciones termoquímicas es de gran utilidad para el esclarecimiento de los mecanismos de volatilización, la falta de datos para algunas constantes fundamentales -tales como la energía libre de formación- impide el planteamiento de muchas

70-

hipótesis. En esta memoria, siguiendo el criterio de estudios anteriores (61), hemos considerado como fuente de información de mayor importancia la identificación directa de los productos de reacción mediante difracción de rayos X, independientemente del camino seguido por las especies inicialmente presentes en la carga del electrodo para formar los compuestos detectados en cada fase del periodo de combustión.

A partir de las curvas de volatilización-excitación, se han seleccionado los tiempos de combustión de dicha carga para los que se ha considerado más interesante la identificación de los productos de reacción citados. En general, se han analizado las cargas residuales correspondientes al comienzo del proceso, a los momentos de mínima volatilización y a los de volatilización máxima. En ciertos casos, se ha investigado la formación de especies para tiempos prolongados. Habida cuenta de la inercia térmica del arco, se ha interrumpido la combustión unos segundos antes de obtenerse los mencionados máximos y mínimos.

Las referidas cargas han sido analizadas según el método de polvo de Debye-Scherrer, en las condiciones relacionadas en la tabla 19. Generalmente se ha empleado ánodo de cobre, excepto en los casos en que la radiación $\text{CuK}\alpha$ puede excitar las de fluorescencia de algunos elementos, tales como el cobalto y el hierro, que incrementan considerablemente el fondo espectral. Como es sabido, la sensibilidad media de este método no permite la detección

71-

de compuestos cuyas concentraciones sean inferiores al 5%, aproximadamente. Por esta razón, cada una de las especies consideradas ha sido diluida con el regulador espectroquímico objeto de estudio y grafito en las proporciones 1:3:3. Es evidente que esta mayor proporción de la especie en la carga anódica, respecto de la empleada en los otros estudios incluidos en esta memoria, puede tener una influencia no despreciable sobre la formación de algunos compuestos; no obstante, considerando que las conclusiones obtenidas tienen carácter cualitativo, se ha admitido tal extrapolación. Su validez ha sido comprobada en casos especiales, correspondientes a la formación de compuestos en elevada concentración para los que no existe problema de sensibilidad.

TABLA 19

Condiciones operatorias para la obtención de diagramas de difracción (método Debye-Scherrer)

- Equipo de difracción de rayos X Philips, Norelco, tipo 12046.
- Tubo con ánodo de cobre o de cobalto, a 35 KV y 15 mA.
- Radiaciones monocromáticas: $\text{CuK}\alpha$ (1,5418 Å) o $\text{CoK}\alpha$ (1,7903 Å).
- Filtros: de níquel para suprimir la radiación $\text{CuK}\beta_{1,3}$ y de hierro para la $\text{CoK}\beta_{1,3}$.
- Cámara de polvo de 114,6 mm de diámetro.
- Película: Ilford, Industrial G.
- Tiempo de exposición: 5 horas.
- Proceso fotográfico:

Revelador Kodak D-19 B, 4-5 minutos a 24-22°C.
Fijador universal Kodak F-5, 10 minutos.

Los estudios realizados con un difractómetro Philips PW 1050/25 en las condiciones relacionadas en la tabla 20, con objeto de conseguir mejor sensibilidad, no fueron satisfactorios. Para que la muestra quede correctamente situada en el soporte y alineada en el difractómetro, se requiere un peso de 0,6 g, aproximadamente, lo que supone operar para cada diagrama de difracción con 100 a 300 electrodos, según el tiempo de combustión previa. Las conclusiones obtenidas con menores cantidades de muestra son erróneas, a causa de la influencia de la referida alineación sobre la posición angular de los picos de difracción, que se ilustra en la figura 28. La fijación de una pequeña fracción de la muestra sobre cinta adhesiva convencional, la cual se sitúa convenientemente en el camino óptico del difractómetro mediante sujeción a un soporte, tampoco proporciona resultados exactos. En ambos casos la preparación de la muestra resulta extremadamente crítica, en razón de la existencia de orientaciones preferenciales. El empleo de un portamuestras plano-giratorio resuelve sólo parte de los problemas.

De todo ello se ha obtenido como conclusión que el método más fiable para los fines propuestos es el ya citado de Debye-Scherrer, para el que sólomente se precisan algunos mg de muestra finamente pulverizada e introducida en un capilar de vidrio Lindemann de 0,3 mm de diámetro que gira a 1 r.p.m. Para disponer de diagramas de difracción suficientemente representativos, se han excitado en

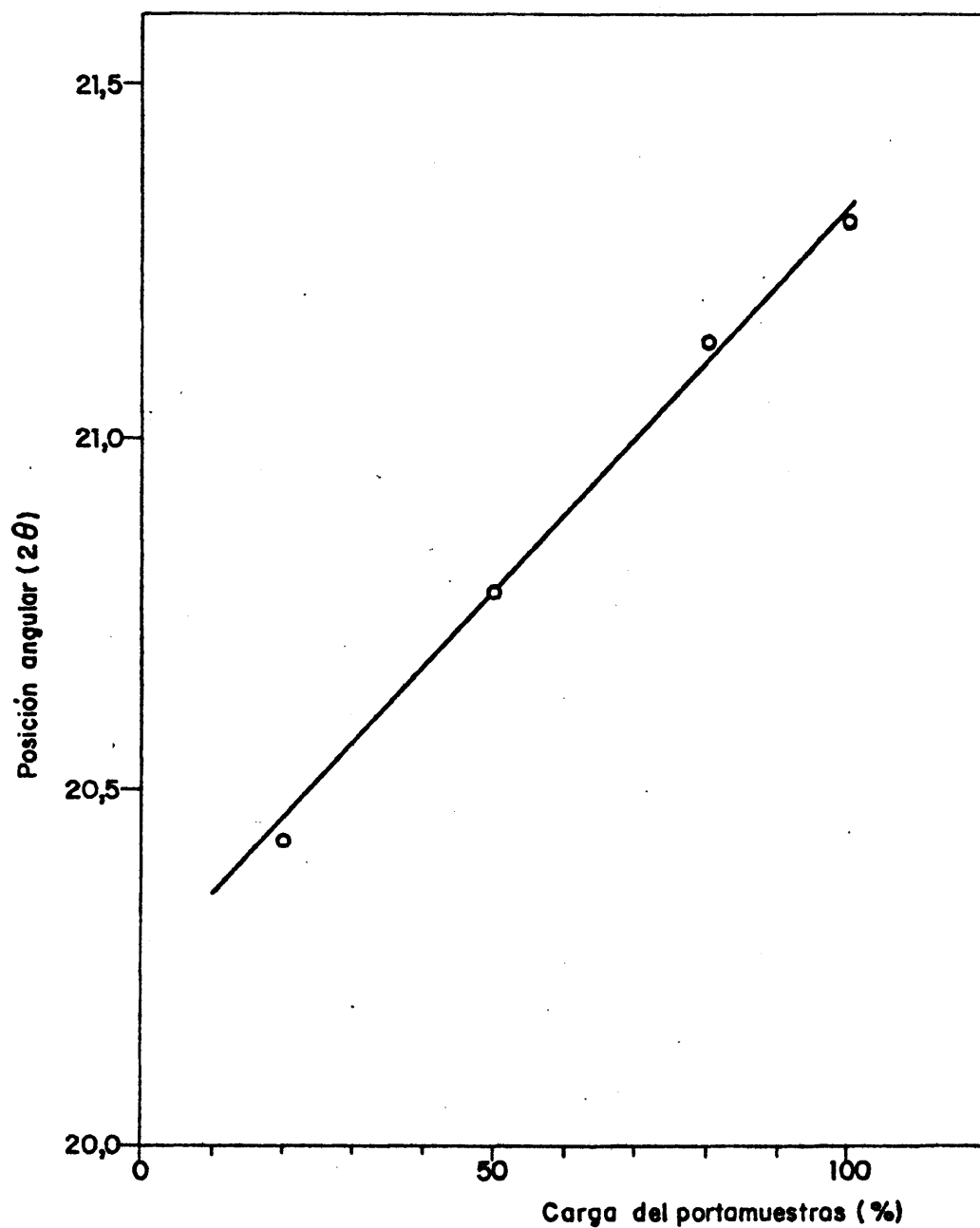


FIG. 28.- INFLUENCIA DE LA CANTIDAD DE MUESTRA SOBRE LA ALINEACION DEL DIFRACTOMETRO. (ESPACIADO DE REFERENCIA: $d=4,17 \text{ \AA}$, $2\theta = 21,31^\circ$).

75-

cada caso conjuntos de cinco electrodos. Con objeto de facilitar la identificación de los productos de reacción, se han obtenido los diagramas de las mezclas regulador: grafito (1:1) sin excitar, y, en ciertos casos, los de las mezclas especie:regulador:grafito (1:3:3), en las mismas condiciones. Antes de sacar conclusiones acerca de los espaciados deducidos, se han obtenido la totalidad de los diagramas pertenecientes a una misma mezcla reguladora. Se eliminan así algunos posibles errores de interpretación. El cálculo de los espaciados se ha realizado con un minicomputador "Olivetti Programma 101".

TABLA 20

Condiciones operatorias para la obtención de difractogramas

- Difractómetro: Philips PW 1050/25.
 - Tubo con ánodo de cobre, a 40 KV y 20 mA.
 - Radiación monocromática: $\text{CuK}\alpha$ (1,5418 Å).
 - Filtros de níquel.
 - Rendijas: Divergencia 1⁰
 Recepción 2⁰
 Dispersión 1⁰
 - Detector proporcional, a 1625 V.
 - Selector de alturas de impulsos:
 Atenuación 2³
 Línea base 2 V
-

Las interferencias producidas por el grafito -siempre presente en las cargas analizadas- y por el propio regulador espectroquímico no han permitido identificar inequívocamente algunos compuestos cuya formación parece altamente probable. En ciertos casos, y con el fin de esclarecer estos hechos, se han analizado las fracciones volatilizadas que se condensan en la pinza soporte del electrodo superior (cátodo). En algunas ocasiones se han comprobado diferencias de cierta importancia -cuya explicación no puede ser atribuida a ninguna interferencia- entre las intensidades tabuladas (26) y las encontradas en repetidos "debyeagramas". Asimismo, para determinados compuestos, se han encontrado espaciados no existentes en dichas tablas y viceversa. Ambos hechos pueden estar relacionados con la naturaleza y el grado de cristalización de las especies originales utilizadas y de los productos de reacción formados. Las primeras son sometidas a diferentes tratamientos para conseguir su alta pureza; en cuanto a los segundos, las temperaturas a las que tiene lugar su formación, y el subsiguiente enfriamiento relativamente rápido, pueden afectar a las características de la red cristalina. En el caso de las fracciones condensadas citadas anteriormente, las líneas de difracción presentan ensanchamientos especialmente importantes.

Aunque la literatura relativa a los espaciados de las especies químicas es, en general, bastante completa, hemos considerado de interés indicar los hallados

en este trabajo para el grafito, los cuales han sido calculados en numerosos diagramas de difracción, con el fin de facilitar la identificación de productos de reacción. En la tabla 21 se dan a conocer los resultados obtenidos.

TABLA 21
Líneas del diagrama de difracción del grafito

<u>Espaciados (d), en Å</u>	<u>Intensidad relativa estimada</u>
3,35	100
2,13	10 - 15
2,03 ₅	10 - 15
1,68	15 - 20
1,23 ₅	15 - 20
1,15 ₅	10 - 15

4.1.9. Temperatura del plasma.

Según se ha demostrado en diferentes trabajos (27-29), el conocimiento de la temperatura del plasma y de su variación es de gran interés en el estudio de mecanismos de volatilización, transporte y excitación. Este parámetro es uno de los fundamentales para controlar el régimen del arco y resulta indispensable para el cálculo de la concentración electrónica del plasma y del grado de ionización de los elementos. Para una composición

determinada de la fuente radiante, los valores de éstos establecen el equilibrio entre la potencia eléctrica consumida y la pérdida de energía del arco.

La determinación del estado termodinámico y de las propiedades físicas de los gases no suelen presentar especiales dificultades. En el caso de los plasmas, la situación es diferente: la medida de cada parámetro es un problema. El conocimiento más completo y exacto de la temperatura, composición y densidad electrónica de un plasma se obtiene por métodos espectroscópicos (30).

Desde un punto de vista termodinámico la temperatura es una propiedad que caracteriza la distribución energética de las partículas. En equilibrio térmico, esta distribución viene dada por una función "maxwelliana". De manera especial, la temperatura determina el valor medio de la energía térmica por grado de libertad de la partícula en movimiento. Si la energía de las interacciones entre éstas es pequeña, comparada con dicha energía térmica, el plasma puede ser tratado en términos termodinámicos como gas ideal.

Si un gas a determinada temperatura absoluta (T) pudiera ser aislado, de forma que su contenido energético permaneciese constante, la distribución de los posibles niveles de energía de cada clase de partículas seguiría la ecuación de Boltzmann:

$$N_q = (N/Z) g_q e^{-E_q/kT} \quad [3]$$

donde N es el número total de átomos, de iones o de moléculas de una especie química en cualquier nivel energético, N_q el de las partículas excitadas al nivel q , g_q el peso estadístico de dicho nivel, E_q la energía de éste, k la constante de Boltzmann y Z la correspondiente función de partición, cuya expresión es

$$Z = \sum_0^x g_m e^{-E_m/kT}$$

donde 0 y x representan los niveles fundamental y de mayor energía, respectivamente. El cociente entre $g_q \exp(-E_q/kT)$ y dicha función Z indica que cuanto menor es el número de una especie de partículas que puede encontrarse en un estado concreto, mayor es el número de estados posibles en competencia.

Cuando, además de cumplirse otras condiciones, las diferentes clases de energía de todas las partículas están distribuidas según la ecuación [3], se dice que el gas está en equilibrio termodinámico.

En la realidad, la temperatura del sistema disminuiría continuamente si no se suministrase la energía requerida en cada instante. Por lo tanto, el equilibrio completo no es posible; solamente pueden obtenerse aproximaciones satisfactorias. En el caso de las fuentes de emisión espectroquímicas es útil suponer dicho equilibrio, especialmente para pequeños volúmenes de gases radiantes, tales como

los que constituyen el plasma del arco, en el que debe cumplirse la condición de casi-neutralidad

$$n_e = \sum (n_{ion})_x$$

donde n_e es el número de electrones libres y n_{ion} el de iones positivos de una sólo carga de cada uno de los componentes, x , por unidad de volumen. Admitido este supuesto, los valores numéricos de las temperaturas electrónica, de excitación, de ionización, y la del propio gas, deben ser coincidentes, pudiendo ser determinadas a partir de las intensidades de dos líneas de la misma especie termométrica e idéntica naturaleza (ambas de átomo neutro o de átomo ionizado). Es ésta una de las aplicaciones más interesantes de la relación entre dos disciplinas: termo-dinámica estadística y espectroscopía.

La intensidad de una de dichas líneas (I_{qp}) puede ser expresada según la ecuación

$$I_{qp} = h\nu_{qp} N_q A_{qp}$$

donde h es la constante de Planck, ν_{qp} la frecuencia y A_{qp} la probabilidad de transición definida por Einstein para el proceso de emisión. Combinando esta ecuación con la de Boltzmann, se obtiene

$$I_{qp} = (N/Z) h A_{qp} g_q \nu_{qp} e^{-E_q/kT}$$

Para determinado par, que cumpla las condiciones mencionadas, se tiene:

$$\frac{(I_{qp})_a}{(I_{qp})_b} = \frac{(g_q^A \nu_{qp})_a}{(g_q^A \nu_{qp})_b} e^{-[(E_q)_a - (E_q)_b] / kT}$$

de donde puede deducirse,

$$T = \frac{5040 [(E_{exc})_a - (E_{exc})_b]}{\log \frac{(gA)_a}{(gA)_b} - \log \frac{\lambda_a}{\lambda_b} - \log \frac{I_a}{I_b}} \quad [4]$$

en la que E_{exc} es la energía de excitación (eV) y λ la longitud de onda. Los subíndices a y b se refieren, respectivamente, a las dos líneas mencionadas, que han de estar libres del fenómeno de autoabsorción. Por tanto, si se conocen los valores exactos de las probabilidades de transición, pesos estadísticos y energías de los niveles, puede calcularse la temperatura midiendo las referidas intensidades relativas, I_a e I_b . Para ello suele emplearse el procedimiento fotométrico, realizando un cuidadoso calibrado de la emulsión fotográfica en las regiones espectrales necesarias, que se ha llevado a cabo en este trabajo mediante el método de los dos escalones (31).

Para evitar la disminución de la temperatura de la fuente de excitación que se pretende medir, es conveniente que la especie termométrica sea un elemento de alto potencial de ionización. Su presión de vapor no debe ser exce-

sivamente alta o baja, si dicha especie ha de ser volatilizada en condiciones que difieren ampliamente durante el proceso de combustión. La diferencia de los potenciales de excitación debe ser elevada, como se deduce de la ecuación

$$\frac{dT}{T} = \frac{0,434 T}{5040 \left[(E_{exc})_a - (E_{exc})_b \right]} \frac{dI}{I}$$

que relaciona el error relativo dT/T de la temperatura con el de la medida del cociente de las intensidades dI/I . En muchos casos, cuando $(E_{exc})_a - (E_{exc})_b$ es grande, el cociente I_a/I_b llega a ser muy pequeño y, por tanto, se introducen errores en la determinación de T ; para evitar este inconveniente el valor de la relación $(gA)_a/(gA)_b$ debe ser elevado. Por el contrario, si la diferencia $(E_{exc})_a - (E_{exc})_b$ es pequeña, cualquier variación de I_a/I_b afecta considerablemente a T ; este hecho puede producirse especialmente empleando líneas de átomo ionizado. Con el fin de mejorar la precisión, es conveniente que las longitudes de onda de las líneas seleccionadas difieran poco. Es evidente que los valores relativos a las probabilidades de transición, pesos estadísticos y energías de los niveles deben ser conocidos con exactitud, o calculados en el laboratorio partiendo de referencias fidedignas. En relación con estos datos fundamentales puede decirse que la bibliografía espectrofísica muestra diferencias significativas (23).

Experimentalmente hemos comprobado que los términos que introducen mayor error en la medida de T son el

cociente de los valores gA y la relación de intensidades I_a/I_b . Sin embargo, existe una diferencia fundamental entre ambos errores: los inherentes a la relación $(gA)_a/(gA)_b$ tienen caracter sistemático, mientras que los introducidos por los valores de I_a/I_b son variables y dependen, principalmente, de la calidad de la fotometría y de la fiabilidad de la curva de calibrado de la emulsión. Independientemente de estos aspectos, conviene señalar que la temperatura del plasma del arco no es uniforme; los valores de este parámetro varían según las regiones consideradas, longitudinal y radialmente. Con un sistema de iluminación de la rendija del espectrógrafo tal como el indicado en la tabla 17, el procedimiento de las dos líneas permite obtener información acerca de la temperatura media de la fuente radiante, pero especialmente de las zonas en que se emiten dichas líneas. Un estudio detenido conduce a la conclusión de que los valores obtenidos no son promedios relativos al volumen del plasma, sino a la distribución de las poblaciones.

Teniendo en cuenta estos hechos, se deduce que al medir la temperatura con pares termométricos distintos se obtienen valores diferentes. Por tanto, el problema fundamental consiste en hallar la temperatura más probable; sólo así es factible comparar resultados y obtener conclusiones acerca de los efectos del tiempo de combustión, de los reguladores espectroquímicos y de las diferentes matrices alcalinas adicionadas, sobre las variaciones de este parámetro.

Las relaciones entre los valores de g_A , necesarias en el cálculo de la temperatura, son conocidas con poca exactitud, excepto para algunos pares termométricos de referencia, especialmente del cinc (32). En este trabajo se ha empleado esta especie para deducir empíricamente las ecuaciones correspondientes a otros pares de líneas, emitidos por elementos menos volátiles, que resultan de aplicación más general. Los valores experimentales de las relaciones g_A , hallados para determinado par termométrico en distintas condiciones del plasma, no suelen ser concordantes, a causa del carácter heterogéneo de esta fuente de excitación.

Para conocer las variaciones de la temperatura con el tiempo, la mayor dificultad práctica consiste en encontrar un par de líneas que sean perfectamente fotometrables durante todo el intervalo considerado, a lo que suele oponerse en muchas ocasiones la curva de volatilización excitación de la especie termométrica elegida. La forma de esta curva depende de la propia naturaleza del compuesto que contiene la mencionada especie, y del regulador en estudio.

Por otra parte, se ha observado que, para cualquier intervalo de tiempo, las relaciones de intensidades correspondientes a placas fotográficas impresionadas consecutivamente y reveladas juntas son significativamente más concordantes que las deducidas con placas reveladas por separado. Normalmente, para cada mezcla reguladora se han determinado las temperaturas medias del plasma correspondientes a intervalos de diez segundos, obteniendo los espectrogramas nece-

sarios por el procedimiento de la placa móvil, en las condiciones de la tabla 17. Cada valor relacionado en las tablas de temperatura es media de un número considerable de resultados independientes.

Para algunas mezclas reguladoras, la comparación de los datos tabulados para intervalos de excitación sucesivos puede inducir a cierta apreciación inexacta sobre la forma en que varía instantáneamente la temperatura al producirse un cambio importante del régimen del arco, ya que se dan los valores medios. Por tanto, los resultados relacionados más adelante indican variaciones de este parámetro que pueden ser más suaves que las reales, especialmente al producirse la transición al régimen de electrodos sin carga.

Cuando la especie termométrica se introduce en el cátodo, es evidente que su excitación tiene lugar, preferentemente, en la región catódica. Las fracciones volatilizadas no recorren el mismo volumen del plasma que si procediesen de la carga anódica, lo que tiene indudable influencia cuando la distribución de la temperatura en la columna del arco no es suficientemente uniforme. Este efecto no siempre se corrige con el empleo de una especie de referencia introducida en el ánodo.

4.1.10. Concentración y presión electrónica del plasma.
Grado de ionización.

Cuando la energía de un plasma es fundamentalmente térmica, la presión de uno de sus componentes (p_x) puede deducirse a partir de la ecuación de estado de un gas ideal:

$$p_x = \left[n_e + (n_{ion})_x \right] kT \quad [5]$$

donde n_{ion} y n_e son las densidades iónica y electrónica (cm^{-3}), respectivamente. Para gases cuyas temperaturas no excedan de unos 7000 K, sólo existen, como partículas atómicas, átomos neutros o ionizados una sólo vez, cumpliéndose la condición de casi neutralidad propia de los plasmas citada en 4.1.9.

El concepto básico de ionización térmica, introducido por Saha, es la aplicación de la ley de acción de masas al equilibrio de ionización. Para cada componente disociado de un gas se tiene



Aplicando el teorema del calor de Nernst, la constante de equilibrio (K_i) puede calcularse como una función de la temperatura. La ecuación resultante se conoce como la relación de Saha, que expresa la condición de equilibrio termodinámico para cada grado de ionización (en este caso primer estado de ionización):

$$K_i = \frac{n_{ion} n_e}{n_{at}} = 4,83 \cdot 10^{15} T^{3/2} \frac{Z_{ion}}{Z_{at}} 10^{-(5040/T)V_i} \quad [6]$$

donde n_{at} es el número de átomos libres por unidad de volumen (cm^{-3}) del citado componente y V_i su potencial de ionización (V). En forma logarítmica

$$\log K_i = \frac{3}{2} \log T - \frac{5040}{T} V_i + \log \frac{Z_{ion}}{Z_{at}} + 15,684 \quad [7]$$

Frecuentemente, se usan presiones parciales (p, en atm) en lugar de concentraciones. En este caso, teniendo en cuenta la ecuación [5] y los valores de las correspondientes constantes, tendremos:

$$(K_p)_i = \frac{P_{ion} P_e}{P_{at}} = 6,58 \cdot 10^{-7} T^{5/2} \frac{Z_{ion}}{Z_{at}} 10^{-(5040/T)V_i} \quad [8]$$

o, en forma logarítmica

$$\log (K_p)_i = \frac{5}{2} \log T - \frac{5040}{T} V_i + \log \frac{Z_{ion}}{Z_{at}} - 6,18 \quad [9]$$

Cuando se discute el equilibrio de ionización y su relación con la intensidad de las líneas espectrales, es conveniente introducir el concepto de grado de ionización (β_i):

$$\beta_i = \frac{n_{ion}}{n} = \frac{n_{ion}}{n_{at} + n_{ion}}$$

donde n_{ion} y n_{at} son, según se ha indicado anteriormente, las densidades o concentraciones (cm^{-3}) de los iones de una sólo carga y de los átomos neutros del componente considerado, respectivamente, y n la suma de ambas. En un plasma totalmente ionizado β_i se aproxima a la unidad. En equilibrio termodinámico el valor de este parámetro sólo depende de la temperatura y de la densidad del plasma.

Utilizando el grado de ionización β_i , las concentraciones atómica e iónica pueden escribirse en la forma:

$$n_{at} = (1 - \beta_i)n$$

y

$$n_{ion} = \beta_i n$$

Para la intensidad de una línea de átomo puede deducirse la expresión siguiente:

$$I_{qp} = Q_{qp} (1 - \beta_i)n \frac{\exp(-E_q/kT)}{Z_{at}} \quad [10]$$

Del mismo modo, para la intensidad de una línea de ión:

$$I_{qp}^+ = Q_{qp}^+ \beta_i n \frac{\exp(-E_q^+/kT)}{Z_{ion}} \quad [11]$$

donde Q_{qp} y Q_{qp}^+ son constantes que dependen de la naturaleza de las líneas y de la geometría de la fuente. La relación entre ambas es:

$$\frac{Q_{qp}^+}{Q_{qp}} = \frac{g_q^{+A+} \nu_{qp}^+}{g_q^A \nu_{qp}}$$

Cuando se conoce el valor de la temperatura del plasma, puede calcularse el grado de ionización de uno de sus componentes a partir de la relación de las intensidades de un par de líneas ión-átomo emitidas por él. En efecto, de las ecuaciones [10] y [11] se infiere la siguiente expresión:

$$\log \frac{\beta_i}{1-\beta_i} = \log \frac{I_{qp}^+}{I_{qp}} - \log \frac{g_q^{+A+} \nu_{qp}^+}{g_q^A \nu_{qp}} - \frac{5040}{T} \left[(v_{exc}^+)_q - (v_{exc})_q \right] + \log \frac{Z_{ion}}{Z_{at}} \quad [12]$$

en la que, para cada elemento, se requiere emplear un par de líneas ión-átomo adecuado, lo que suele presentar serias dificultades. Por otra parte, la escasez de datos exactos relativos a las probabilidades de transición que corresponden a estos pares limita la aplicación de la ecuación [12].

Para obtener información acerca del grado de ionización de varios elementos en el plasma del arco, en un amplio intervalo de temperatura, se utiliza preferentemente la ecuación

$$\log \frac{\beta_i}{1-\beta_i} = \log \frac{K_i}{n_e} = -\log n_e + \frac{3}{2} \log T - \frac{5040}{T} V_i$$

$$+ \log \frac{Z_{ion}}{Z_{at}} + 15,684 \quad [13]$$

que puede deducirse de [7] y de la ecuación

$$K_i = \frac{\beta_i}{1-\beta_i} n_e$$

Análogamente, con la presión electrónica (p_e),

$$\log \frac{\beta_i}{1-\beta_i} = \log \frac{(K_p)_i}{p_e} = -\log p_e + \frac{5}{2} \log T - \frac{5040}{T} V_i$$

$$+ \log \frac{Z_{ion}}{Z_{at}} - 6,18 \quad [14]$$

que se obtiene a partir de [9], teniendo en cuenta que

$$(K_p)_i = \frac{\beta_i}{1-\beta_i} p_e$$

Las ecuaciones [13] y [14] pueden simplificar se empleando el potencial de ionización aparente \bar{V}_i , cuya expresión es

$$\bar{V}_i = V_i + \delta \quad [15]$$

en la que δ es un término de corrección, que sustituye a la relación de las funciones de partición iónica y atómica para cada elemento, siendo

$$\log \frac{Z_{ion}}{Z_{at}} = - \frac{5040}{T} \delta$$

Por consiguiente, las citadas ecuaciones [13] y [14] pueden escribirse en la forma

$$\log \frac{\beta_i}{1-\beta_i} = - \log n_e + \frac{3}{2} \log T - \frac{5040}{T} \bar{v}_i + 15,684 \quad [16]$$

y

$$\log \frac{\beta_i}{1-\beta_i} = - \log p_e + \frac{5}{2} \log T - \frac{5040}{T} \bar{v}_i - 6,18 \quad [17]$$

Cuando se conoce el valor de la temperatura del plasma y el cociente de las intensidades de un par de líneas ión-átomo, emitidas por un elemento convenientemente elegido, puede calcularse la concentración electrónica a partir de la ecuación

$$\log n_e = -\log \frac{I_{qp}^+}{I_{qp}} + \log \frac{g_q^+ A_{qp}^+ \nu_{qp}^+}{g_q A_{qp} \nu_{qp}} - \frac{5040}{T} \left[v_i + (v_{exc}^+)_q - (v_{exc})_q \right] + \frac{3}{2} \log T + 15,684 \quad [18]$$

que se deduce igualando las expresiones [12] y [13].

Para los intervalos de temperatura y concentración electrónica que corresponden al arco de corriente continua, este procedimiento indirecto de medida proporciona, en general, resultados bastante satisfactorios. Los valores de T han de conocerse con gran exactitud; asimismo han de tomarse las precauciones ya señaladas en relación con los diferentes datos espectrofísicos. El error introducido en el cálculo

de la concentración electrónica por una variación dT respecto de la temperatura verdadera, vendrá expresado por la ecuación

$$d \log n_e = \left[0,434 \quad \frac{3}{2} + \frac{5040}{T} (v_i + (v_{exc}^+)_q - (v_{exc})_q) \right] \frac{dT}{T}$$

El cálculo de la presión electrónica del plasma está basado en un procedimiento equivalente al deducido para la concentración electrónica. Igualando las expresiones [12] y [14] se obtiene la ecuación

$$\begin{aligned} \log p_e = & -\log \frac{I_{qp}^+}{I_{qp}} + \log \frac{g_q^+ A_{qp}^+ \nu_{qp}^+}{g_q A_{qp} \nu_{qp}} - \frac{5040}{T} \left[v_i + (v_{exc})_q - (v_{exc})_q \right] \\ & + \frac{5}{2} \log T - 6,18 \end{aligned} \quad [19]$$

Los errores sistemáticos y aleatorios que afectan a la exactitud de este parámetro son de la misma naturaleza que los citados para n_e . El más importante es introducido por la temperatura del plasma, según se infiere de la ecuación

$$d \log p_e = \left[0,434 \quad \frac{5}{2} + \frac{5040}{T} (v_i + (v_{exc}^+)_q - (v_{exc})_q) \right] \frac{dT}{T}$$

De las ecuaciones [18] y [19], puede deducirse que la relación entre concentración y presión electrónica viene dada por la expresión

$$n_e = 7,340 \cdot 10^{21} \frac{p_e}{T} \quad [20]$$

o, en forma logarítmica

$$\log n_e = 21,864 + \log \frac{p_e}{T}$$

En esta memoria se han calculado los valores de la presión y concentración electrónica del plasma y del grado de ionización de los distintos elementos empleando las ecuaciones [19], [20] y [17], respectivamente. La medida de la presión electrónica se ha realizado para intervalos de excitación de diez segundos en las condiciones de la tabla 17, utilizando los mismos espectrogramas obtenidos para el cálculo de la temperatura. Se ha utilizado magnesio como especie manométrica de referencia (33), adicionada a la carga anódica. Los valores de p_e hallados han permitido deducir las ecuaciones correspondientes a otros pares de líneas átomo ionizado/átomo neutro emitidas por una segunda especie, de empleo más general, introducida en el cátodo. En estas ecuaciones (análogamente a lo que sucede en las deducidas para el cálculo de T), los valores de la relación $(gAV)^+/(gAV)$ obtenidos para determinado par de líneas en distintas condiciones del plasma no suelen ser concordantes, a causa de la heterogeneidad de la fuente de excitación.

Por último conviene señalar que la medida de la presión electrónica del plasma por el procedimiento de las dos líneas requiere tener en cuenta las observaciones hechas en el caso de la temperatura, tanto en lo que se refiere a las características que ha de reunir la especie manométrica, como a las condiciones que deben cumplir las líneas seleccionadas.

4.1.11. Proceso de transporte y eficiencia de emisión de las líneas espectrales.

Los métodos analíticos de espectroscopía de emisión se basan en la hipótesis de que existe una relación definida entre la concentración de un elemento en la muestra y la emisión de éste en la fuente de excitación. Sin embargo, en la práctica, no resulta fácil establecer las condiciones instrumentales y de preparación más adecuadas para que dicha hipótesis se cumpla. Cuando la referida fuente es el arco de corriente continua, el transporte de materia contribuye, en gran medida, a las desviaciones de la citada relación.

En el caso de la excitación anódica, la carga del electrodo puede agotarse siguiendo diferentes caminos, según se ha indicado en 4.1.6. En este sentido es importante destacar que las proyecciones de muestra representan una de las formas de agotamiento menos deseables, que afectan a la exactitud de las determinaciones y, obviamente, dificultan los estudios relacionados con el propio proceso de transporte en el arco.

Los vapores condensados en el cátodo dan lugar a concentraciones locales elevadas de ciertos elementos. Estas fracciones pueden ser liberadas irregularmente, causando distorsiones en la geometría del plasma y produciendo modificaciones en el mencionado proceso.

Teniendo en cuenta estos hechos y considerando que en el arco existen gradientes axiales y radiales de tempe-

ratura, es evidente que los fenómenos relacionados con dicho proceso son muy complejos. El tiempo de residen
cia de los elementos en el plasma no es sino una de las variables que afectan a la intensidad emitida.

En todos los estudios de transporte de materia en el arco de corriente continua, se realizan simplifi
caciones que conducen a resultados de validez muy limi
tada. La ecuación siguiente, propuesta por Boumans (23),
parte del supuesto de que no existe difusión radial. Pa
ra una línea de átomo neutro

$$I_{qp} = Q_{qp} (1 - \beta_i) \frac{\exp(-E_q/kT)}{Z_{at}} \frac{B_x}{\pi S^2 v_x} N_x$$

en la que,

B_x : factor menor que la unidad, que representa la fracción del elemento x que entra en la zona de descarga, y que da cuenta de las pérdidas habidas por proyección, volatilización lateral, etc.

$\pi S^2 v_x$: volumen barrido por las partículas en la columna del arco, por unidad de tiempo, siendo S el área de la base de dicha columna y v_x la velocidad li
neal total de desplazamiento.

N_x : número de átomos del elemento x en la carga del electrodo. $N_x = \int_0^{t_c} Q_x dt$, siendo Q_x el número de átomos vaporizados por segundo que podrían entraren el plasma del arco y t_c el tiempo necesario para la total combustión de dicha carga.

Según este modelo, el único parámetro que afecta al proceso es v_x , el cual puede expresarse en la forma siguiente:

$$v_x = v_c + \beta_i \mu_i E$$

donde:

v_c : velocidad de convección (cm s^{-1})

μ_i : movilidad iónica ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)

E : campo eléctrico (V cm^{-1})

Las siguientes ecuaciones relacionan el número de partículas de un elemento en el plasma con la intensidad de una línea de átomo neutro o de átomo ionizado, respectivamente:

$$n_x = \frac{4 \pi J_{qp}}{g_q A_{qp} h \nu_{qp}} \frac{Z_{at}}{(1-\beta_i)} \exp(-E_q/kT)$$

$$n_x = \frac{4 \pi J_{qp}^+}{g_{qp}^+ A_{qp}^+ h \nu_{qp}^+} \frac{Z_{ion}}{\beta_i} \exp(-E_q/kT)$$

en las que

n_x : concentración del elemento x por unidad de volumen (átomos e iones), en cm^{-3} .

J_{qp} y J_{qp}^+ : flujo radiante por unidad de volumen y de ángulo sólido ($\text{erg s}^{-1} \text{sr}^{-1} \text{cm}^{-3}$).

Estas ecuaciones han permitido a de Galan (34) deducir un parámetro de transporte ψ ($\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$) operando con datos seleccionados correspondientes a la región central

de un arco de corriente continua de 10 cm de longitud, que supone radialmente uniforme. Dicho parámetro viene expresado por la ecuación

$$\log \psi = \log Q_x - \log n_x$$

El valor hallado por el mencionado autor para ψ es $\approx 300 \cdot 10^{\beta_i}$. Este modelo no tiene en cuenta las pérdidas habidas por proyecciones de la carga anódica, ni las correspondientes a fracciones volatilizadas que siguen caminos desfavorables en relación con los procesos de disociación y excitación. Por otra parte, se supone que el proceso de volatilización es uniforme, cumpliéndose la condición

$$Q_x = \frac{N_x}{t_c}$$

Los estudios más completos en relación con los fenómenos de transporte indican que los parámetros de mayor importancia son la relación $v_x/2 D_x$ y el propio coeficiente de difusión radial D_x , en $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, (35), existiendo cierta competencia entre los procesos de convección y migración por efecto del campo eléctrico, cuyos efectos se suman, y el de difusión radial por efecto del gradiente de temperatura. La dificultad de encontrar un modelo matemático que de cuenta del efecto total aún no ha sido resuelta.

Cuando se pretende estudiar la influencia del transporte de materia sobre la intensidad de las líneas espectra

les, o investigar el proceso de transporte partiendo de éstas, conviene tener en cuenta la posibilidad de que el modelo elegido no sea válido para distintas líneas de un mismo elemento o para una misma línea en diferentes matrices. En el primer caso la causa estriba en la heterogeneidad de la fuente, de forma que cada línea se emite preferentemente en determinadas condiciones y región del plasma, según los procesos que tienen lugar en éste; en el segundo, la matriz condiciona la distribución de los valores de T y p_e , e incluso las proyecciones de la muestra.

A tenor de estos hechos, investigados por distintos autores (36-39), parece conveniente especificar qué factores se consideran en los diferentes estudios relacionados con la eficiencia del proceso de transporte, así como definir distintos tipos de eficiencias según se tengan o no en cuenta las proyecciones de la carga del electrodo, las distintas regiones del plasma -axial y radialmente- y las intensidades de una o más líneas espectrales, pudiendo ser éstas de átomo neutro, ionizado, o de ambas clases de partículas. La forma en que se produce el transporte afecta profundamente a los procesos de disociación, de ionización (regidos por la ecuación de Saha) y de excitación (que tienen lugar según la ley de Boltzmann).

En esta memoria se ha pretendido obtener alguna conclusión acerca de la validez del citado parámetro de transporte ψ deducido por de Galan. Su empleo ha permitido calcular otros factores empíricos, que contribuyen a explicar la influencia de ciertas matrices alcalinas sobre

la intensidad de algunas líneas espectrales. Teniendo en cuenta que para cada elemento se ha utilizado una sóla línea, en distintas condiciones del plasma, hemos considerado más real referirnos a la eficiencia de emisión de ésta en lugar de hacerlo a la de transporte del elemento emisor. Para ello hubiera sido necesario emplear varias líneas del mismo elemento (de átomo neutro y, a ser posible, de átomo ionizado) con objeto de comparar y promediar todos los resultados, pero el espectrómetro de lectura directa utilizado en este trabajo solo dispone de uno o dos canales para cada elemento.

Partiendo de una ecuación propuesta por Boumans (29), que relaciona el peso de un elemento en la carga del electrodo con la intensidad de una de sus líneas emitida en el arco, hemos deducido que puede calcularse la variación de intensidad que debería producir un cambio de los parámetros fundamentales del plasma. Comparando los resultados así obtenidos con los hallados empíricamente, es factible comprobar la validez del parámetro de transporte incluido en dicha ecuación.

Sea un elemento x que se encuentra en idéntica concentración en dos matrices (a) y (b). Si las correspondientes cargas de los electrodos se agotan por combustión total, las intensidades de línea obtenidas en el caso de átomo neutro serán, respectivamente:

$$(I_{qp})_a = K \frac{C}{M} \left[1 - (\beta_i)_a \right] 10^{-(\beta_i)_a} \frac{A_{qp} g_q}{\lambda_{qp}} \frac{1}{(Z_{at})_a} 10^{-(5040/T_a) (V_{exc})_q} \quad [21a]$$

$$(I_{qp})_b = K \frac{C}{M} \left[1 - (\beta_i)_b \right] 10^{-(\beta_i)_b} \frac{A_{qp} g_q}{\lambda_{qp}} \frac{1}{(Z_{at})_b} 10^{-(5040/T_b) (V_{exc})_q} \quad [21b]$$

donde K es una constante independiente del elemento y de la línea espectral, C el peso inicial de dicho elemento en el electrodo, M el peso atómico y V_{exc} el potencial de excitación de la línea considerada. Dividiendo miembro a miembro estas ecuaciones se tiene:

$$\frac{(I_{qp})_a}{(I_{qp})_b} = \frac{\left[1 - (\beta_i)_a \right] \cdot 10^{-(\beta_i)_a} \cdot 10^{-(5040/T_a) (V_{exc})_q}}{\left[1 - (\beta_i)_b \right] \cdot 10^{-(\beta_i)_b} \cdot 10^{-(5040/T_b) (V_{exc})_q}} \quad [22]$$

ya que $(Z_{at})_a \simeq (Z_{at})_b$.

Esta ecuación es válida siempre que la volatilización-excitación de la carga se produzca de manera uniforme en el periodo estudiado; sin embargo este hecho es poco frecuente, por lo que se requiere una expresión más general que tenga en cuenta las variaciones de la intensidad emitida con el tiempo. Estudiando el proceso en intervalos de 10 s podremos escribir:

$$\frac{I_a}{I_b} = \frac{\varepsilon_{a1} \left[(1-\beta_i) \cdot 10^{-\beta_i} \cdot 10^{-(5040/T)(v_{exc})_q} \right]_{a_1} + \dots}{\varepsilon_{b1} \left[(1-\beta_i) \cdot 10^{-\beta_i} \cdot 10^{-(5040/T)(v_{exc})_q} \right]_{b_1} + \dots} \frac{\varepsilon_{an} \left[(1-\beta_i) \cdot 10^{-\beta_i} \cdot 10^{-(5040/T)(v_{exc})_q} \right]_{a_n}}{\varepsilon_{bn} \left[(1-\beta_i) \cdot 10^{-\beta_i} \cdot 10^{-(5040/T)(v_{exc})_q} \right]_{b_n}} \quad [23]$$

donde ε_{a1} a ε_{an} y ε_{b1} a ε_{bn} son factores que expresan las fracciones de elemento volatilizado y excitado con relación a la suma de éstas -que origina la emisión total- en las condiciones a y b y en los distintos intervalos de tiempo (de 1 a n), respectivamente. Sus valores pueden obtenerse a partir de las correspondientes curvas de volatilización-excitación, empleando la expresión:

$$\varepsilon = \frac{A_X}{A_T}$$

en la que A_X representa el área integrada en cada intervalo de 10 s y A_T el área total de la curva considerada. Los mencionados factores ε permiten ponderar la influencia de los distintos valores de los parámetros fundamentales sobre la intensidad de línea total. Así, por ejemplo, un cambio importante de la temperatura y del grado de ionización en un periodo de volatilización reducida puede tener menor importancia que una variación más moderada en un intervalo de alta volatilización.

Como puede observarse, cada término de la ecuación [23] consta de cuatro factores relacionados, respectivamente, con los procesos de volatilización, distribución de las poblaciones (iónica y atómica), transporte axial y excitación. En el caso de una línea de átomo ionizado puede aplicarse esta ecuación sustituyendo el factor $(1-\beta_i)$ por el grado de ionización β_i , relacionado con la población iónica.

El cociente entre los valores teórico y experimental de la relación I_a/I_b permite conocer el grado de exactitud del parámetro de transporte ($10^{-\beta_i}$) considerado en la ecuación genérica [21]. Suponiendo que en esta ecuación deben intervenir factores específicos de emisión relacionados con el proceso de transporte (τ), que afectan a la intensidad de las líneas espectrales, podemos escribir:

$$(I_a)_t \tau_a = (I_a)_e$$

$$(I_b)_t \tau_b = (I_b)_e$$

Por tanto,

$$\left(\frac{I_a}{I_b} \right)_t \frac{\tau_a}{\tau_b} = \left(\frac{I_a}{I_b} \right)_e \quad [24]$$

en la que los subíndices t y e se refieren a los valores teóricos y experimentales, respectivamente. La ecuación [24] puede aplicarse también a cualquier intervalo de tiempo para obtener datos parciales; en este caso, la ecuación [23] ha de ser convenientemente simplificada.

4.2. Estudio de la mezcla reguladora Li_2CO_3 :grafito.

4.2.1. Mecanismo de volatilización-excitación.

Las misiones más importantes que debe realizar un regulador espectroquímico son suministrar material al arco de forma uniforme y controlar la temperatura y la presión electrónica del plasma, que rigen los equilibrios de ionización. Para ello, la volatilidad de la especie química no debe ser alta, y ha de contener un elemento de potencial de ionización adecuado; algunos compuestos de litio poseen estas propiedades (40) (41).

Entre los reguladores ensayados para la determinación de los elementos Al, Ca, Fe, Mg, Mn, Na, P, Si y Ti, mayores constituyentes en minerales de uranio, el Li_2CO_3 mezclado con grafito en la relación 1:1 proporciona, en general, la mejor exactitud. Con el fin de estudiar el comportamiento de esta mezcla reguladora y de explicar su eficiencia para estos elementos, se han investigado los procesos y variables que podrían suministrar más información sobre el mecanismo de volatilización-excitación de la carga del electrodo. Para ello, se ha seguido la línea de trabajo indicada en el apartado 4.1., comenzando por el estudio de la mezcla reguladora sin adición de las matrices alcalinas A, B o C.

4.2.1.1. Curva de volatilización-excitación del litio y variación de la tensión entre los electrodos.

El fenómeno de autoabsorción puede enmascarar el verdadero mecanismo de volatilización-excitación de algunos elementos que se encuentran en concentración elevada en la carga del electrodo, especialmente cuando se utiliza un espectrómetro de emisión multicanal de lectura directa. En general, con este tipo de aparato no es posible comparar diferentes líneas del mismo elemento y, por tanto, la bondad de las curvas de volatilización-excitación está condicionada a las características de las líneas analíticas incluidas en los programas disponibles.

En las condiciones de trabajo seleccionadas, la curva de volatilización-excitación del litio, obtenida en el cuantómetro A.R.L. con la línea Li I 6707,84, proporciona un perfil erróneo, debido al citado fenómeno de autoabsorción, que se manifiesta principalmente durante los primeros 50 s (este hecho ha sido comprobado empleando placa fotográfica, con el espectrógrafo Hilger). Como el cuantómetro utilizado no dispone de otra rendija receptora para el litio, se ha ensayado la correspondiente a la línea Fe 2739,55, desplazándola convenientemente a lo largo del círculo de Rowland, de forma que reciba la radiación relativa a la línea Li I 2741,31 de intensidad 15 veces menor que la primera. En la figura 29 se representa la curva media del litio, deducida con esta línea y confirmada espectrográficamente. La desviación típica de

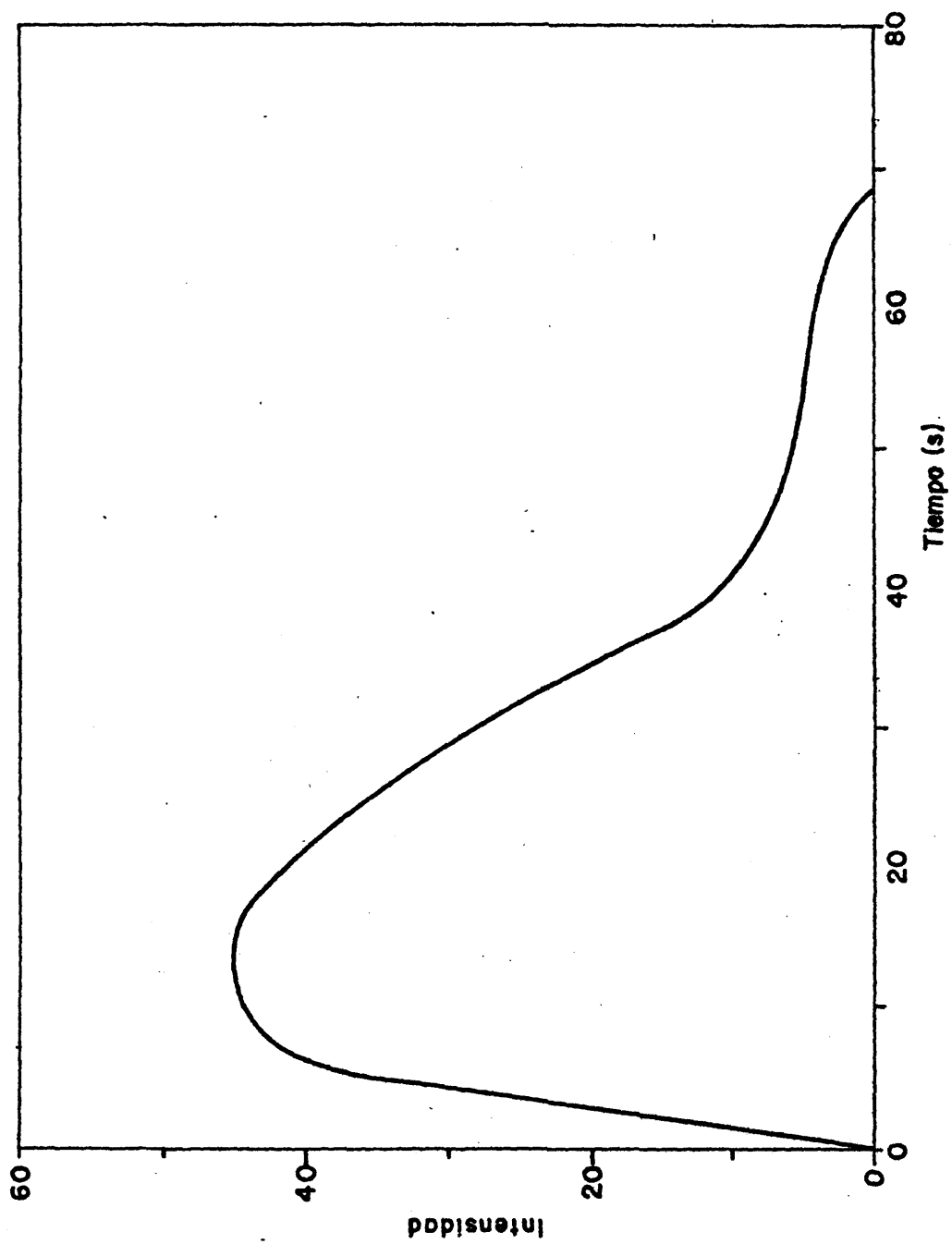


FIG. 29.- CURVA DE VOLATILIZACION-EXCITACION DEL LITIO EN LA MEZCLA REGULADORA Li_2CO_3 :GRAFITO (1:1), DEDUCIDA CON LA LINEA Li I 274131.

su correspondiente área es $\pm 15\%$. Como puede observarse, este elemento pasa al plasma desde que se inicia la descarga, probablemente en forma de Li_2O , cuya sublimación comienza a una temperatura inferior a 1000°C .

El régimen totalmente estable del arco, que coincide con el periodo de mayor volatilización del litio, se prolonga hasta los 33 s, aproximadamente, con una desviación típica de ± 4 s. Estos valores han sido deducidos a partir de la curva media de variación de la diferencia de potencial entre los electrodos (figura 31); para ello se ha buscado el punto de intersección de las dos rectas que, respectivamente, representan los regímenes estable y de crecimiento continuo de dicha tensión. Por otra parte, la observación directa del arco ha permitido confirmar la validez de estos datos. El final de la emisión del litio se produce hacia los 68 ± 5 s. Este valor ha sido obtenido a partir de la correspondiente curva media de volatilización-excitación (figura 29) y es concordante con el deducido a partir de la de variación de tensión.

Con objeto de estimar los porcentajes de litio volatilizado con respecto al tiempo, se ha obtenido la curva de volatilización-excitación integrada por dos procedimientos:

a) Partiendo de la curva de volatilización-excitación representada en la figura 29.

b) Excitando conjuntos de 15 electrodos, conteniendo 10 mg de la carga Li_2CO_3 :grafito (1:1), durante tiempos variables entre 10 y 70 s.

La concordancia entre ambos métodos es aceptable. En la figura 30 se representa la curva media obtenida. Como puede observarse, en los primeros 30 s se emite más del 70% de la intensidad total.

Simultáneamente a la obtención de las curvas de volatilización-excitación, se ha registrado la de variación de tensión entre los electrodos con el tiempo, que se muestra en la figura 31. Esta esta curva pueden distinguirse cuatro zonas:

A) De establecimiento del regimen de la descarga. Su duración es de unos 8 s, y corresponde al tiempo necesario para alcanzar las condiciones de equilibrio del arco. La tensión inicial disminuye progresivamente hasta 21 V, aproximadamente. La intensidad de la corriente es de unos 11,5 A.

B) De estabilidad. La tensión se mantiene en el valor alcanzado al final de la etapa anterior hasta los 32 ± 3 s. La corriente tiene un valor medio de 11 A.

C) De aumento de la tensión. La diferencia de potencial entre los electrodos aumenta uniformemente hasta un valor de unos 48 V, que se obtiene hacia los 67 ± 6 s. Este periodo está caracterizado por la creciente inestabilidad del arco, especialmente a partir de los 40 s; su longitud aumenta y la geometría del plasma se distorsiona. La corriente disminuye progresivamente hasta 10 A.

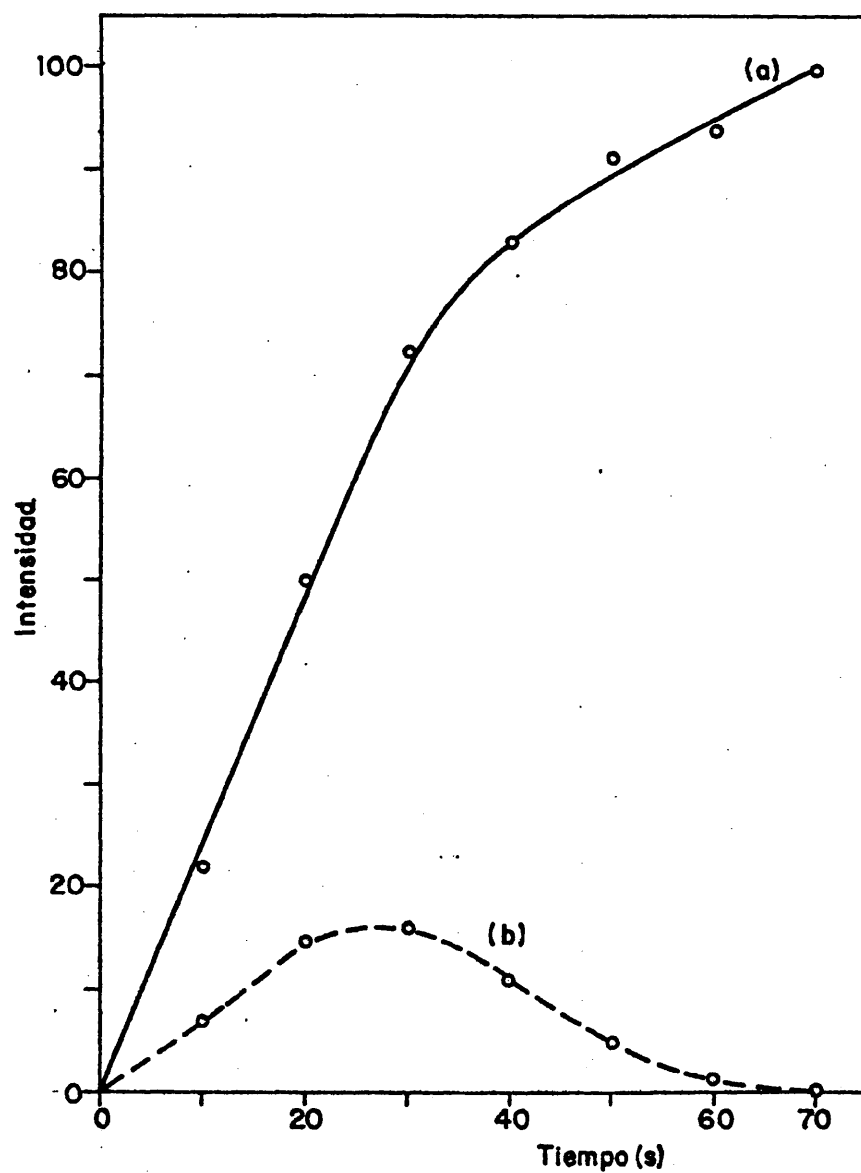


FIG. 30.- CURVAS DE VOLATILIZACION-EXCITACION INTEGRADA (a) Y DE DIFUSION (b) DEL LITIO, CON LA MEZCLA REGULADORA Li_2CO_3 :GRAFITO (1:1).

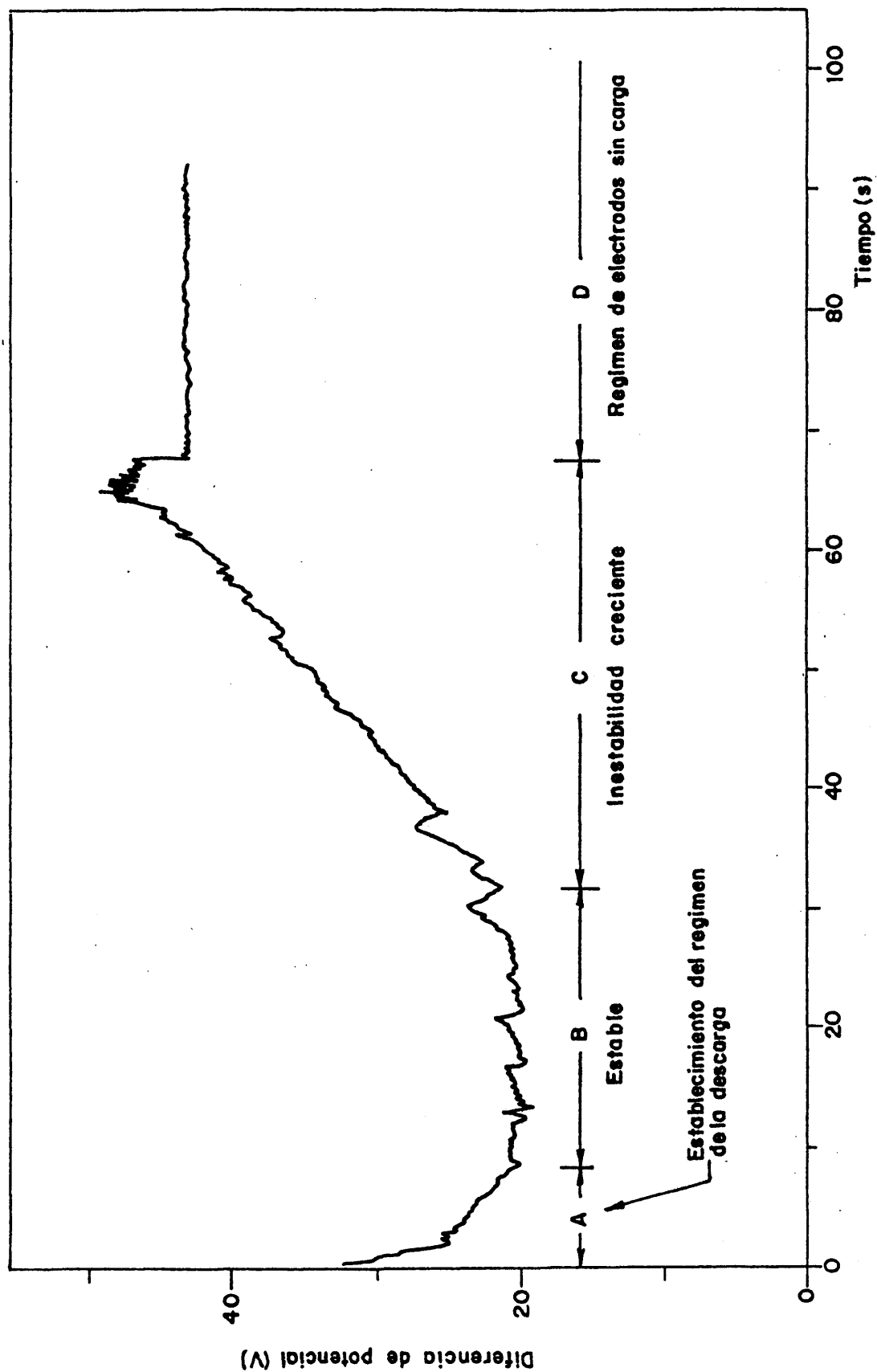


FIG. 31.- VARIACION DE LA DIFERENCIA DE POTENCIAL ENTRE LOS ELECTRODOS EN FUNCION DEL TIEMPO CON LA MEZCLA REGULADORA Li_2CO_3 :GRAFITO (1:1).

D) De régimen del grafito. La tensión disminuye bruscamente unos 5 V, permaneciendo constante después. Este régimen es análogo al que se observa con electrodos de grafito, sin adición de carga en el ánodo.

4.2.1.2. Velocidad de agotamiento de la carga.

Siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 4.1.6., se han calculado las velocidades de agotamiento de la carga del ánodo durante los primeros 50 s. Para tiempos superiores los valores obtenidos no ofrecen suficiente fiabilidad. Los resultados se relacionan en la tabla 22.

TABLA 22	
Agotamiento de la carga Li_2CO_3 :grafito (1:1)	
Intervalo de tiempo (s)	Velocidad de agotamiento (mg/s)
0 - 10	0,42
10 - 20	0,19
20 - 30	0,14
30 - 40	0,07
40 - 50	0,03

Como puede observarse, transcurridos los primeros diez segundos dicho agotamiento se produce a velocidad moderada, la cual disminuye con cierta uniformidad entre los

10 y los 50 s. En las mismas condiciones operatorias, el ánodo se consume a una velocidad constante de 1,24 mg/s. Las cargas correspondientes a excitaciones de 10 y 20 s, presentan un aspecto compacto y se desprenden fácilmente del electrodo.

Por otra parte, se han obtenido los diagramas Debye-Scherrer de la mezcla Li_2CO_3 :grafito (1:1) excitada durante tiempos variables entre 10 y 50 s. En ningún caso se ha puesto de manifiesto la presencia de compuestos distintos a los existentes en la carga inicial. Aunque se sabe que la descomposición del Li_2CO_3 origina Li_2O (42), cuyas líneas más intensas corresponden a los espaciados 2,66 Å, 1,63 Å y 1,39 Å, sólo hemos detectado una de ellas (2,67 Å); las otras dos están interferidas por espaciados pertenecientes al propio Li_2CO_3 . En cualquier caso, la rápida carbonatación del Li_2O dificultaría la detección de este compuesto

4.2.1.3. Difusión del litio.

Con objeto de evaluar la magnitud del proceso de difusión del litio en el ánodo, hemos partido de una ecuación que relaciona el peso inicial de este elemento (C_i) en la carga con su distribución en el arco, al variar el tiempo de combustión.

$$C_i = C_v + C_c + C_d \quad [25]$$

En esta ecuación, al cabo de un tiempo t:

C_v representa la cantidad de litio volatilizado.

C_c es el contenido de litio en la carga.

C_d da cuenta del litio difundido hacia el interior del electrodo.

Como se ha indicado anteriormente, la relación entre el contenido (C) de un elemento en la carga del electrodo y la intensidad de una de sus líneas espectrales de átomo (I_{qp}) viene dada por la ecuación

$$I_{qp} = K \frac{C}{M} (1 - \beta_i) 10^{-\beta_i} \frac{A_{qp} g_q}{\lambda_{qp}} \frac{1}{Z_{at}} 10^{-(5040/T)(V_{exc})_q}$$

Si operamos en condiciones de excitación y registro perfectamente controladas, la ecuación [25] puede tomar la forma

$$I_i = I_v + I_c + I_d$$

donde I_i será la intensidad de línea correspondiente al agotamiento del litio, I_v la intensidad medida al cabo del tiempo t, es decir, la intensidad correspondiente a la fracción de litio volatilizada, I_c la intensidad que puede proporcionar todavía la carga residual después de dicho tiempo, e I_d la intensidad que puede emitir el litio difundido en el ánodo, una vez volatilizado. La utilidad de esta ecuación está condicionada, fundamentalmente, a la exactitud de las medidas de I_c e I_d .

En primer lugar, se ha realizado el cálculo de I_d por diferencia, midiendo I_i , I_v e I_e en el cuantómetro A.R.L. Para ello se han excitado conjuntos de diez electrodos, con 10 mg de Li_2CO_3 :grafito (1:1) como carga, durante tiempos comprendidos entre 10 y 80 s, obteniendo los valores de I_v e I_i . A continuación las cargas residuales se han pasado a nuevos electrodos y se han excitado mediante combustión total. El tiempo necesario para cumplir este requisito en cada caso se ha fijado en $90 - t_v$ segundos, siendo t_v el correspondiente a la excitación realizada para hallar I_v . En la tabla 23 se indican los valores hallados.

La corrección del fondo espectral se ha llevado a cabo utilizando la rendija receptora correspondiente a la línea Al 2652,48, desplazándola convenientemente para que se reciba la señal correspondiente a dicho fondo a 2654,30 Å. El ajuste se ha realizado con electrodos sin carga, de forma que se obtenga la misma señal que con la línea Li 2741,31.

Es evidente que los valores de I_v a los 70 y 80 s representan la intensidad total I_i correspondiente a la completa volatilización del litio.

Los valores de I_i e I_v no llevan más error asociado que el inherente a cualquier medida de intensidad de línea; sin embargo, los de I_c son menores que los reales, ya que cuando se interrumpe el arco a los diferentes tiempos indicados en la tabla anterior, la temperatura del electrodo es lo suficientemente alta como para que el proceso de volatilización continúe durante algunos segundos. Como

consecuencia, los valores de I_d son mayores que los verdaderos. Por otra parte, al pasar las cargas a nuevos electrodos su volatilización y excitación no serán exactamente iguales a como hubiesen proseguido en el electrodo original, ya que se habrá perdido la influencia del estado del plasma en el tiempo t sobre la continuación del proceso de volatilización-excitación. A pesar de los inconvenientes citados, los valores de la tabla 23 permiten conocer la curva de variación de la difusión con el tiempo y estimar el momento en que este proceso alcanza su valor máximo.

TABLA 23

Intensidades de la línea Li I 2741,31 correspondientes a las fracciones volatilizada (I_v), remanente en el cráter (I_c) y difundida (I_d)

Tiempo (s)	I_v	I_c	I_d
10	33.2	87.8	26.4
20	70.0	34.2	43.2
30	99.9	5.4	42.1
40	116.1	0.3	31.0
50	129.9	-	17.5
60	131.2	-	16.2
70	147.4	-	-
80	147.4	-	-

En segundo lugar, hemos excitado durante 50 s los electrodos empleados para medir I_v , después de separar las cargas residuales. De esta forma, manteniendo constantes las restantes condiciones operatorias de excitación y registro, hemos obtenido directamente las intensidades I_d , que se relacionan en la tabla 24.

TABLA 24

Intensidades de línea del litio difundido (I_d), obtenidas directamente, y tiempos de volatilización

Tiempo de combustión de la carga (t_v), en s	I_d	Tiempo de volatilización de la fracción difundida (t_d), en s
10	10,2	15
20	21,5	26
30	23,1	27
40	16,1	17
50	7,1	14
60	2,1	-
70	0,5	-
80	-	-

Como puede observarse, estos valores de I_d son inferiores a los deducidos por diferencia; pero serán más próximos a los verdaderos, ya que se libera, por combustión total, todo el litio difundido, midiéndose directamente las intensidades. La influencia de la temperatura del electrodo al interrumpir la descarga del arco debe

ser menor sobre el fenómeno de difusión que sobre el de volatilización, ya que en el primero existe un efecto de compensación según se ha indicado en 4.1.7.: por una parte entra material hacia el interior del ánodo, y, por otra, se libera a través de sus paredes. En cuanto al distinto régimen del plasma -que afectaría también a I_d - al existir o no carga en el electrodo, ha de tenerse en cuenta que son la temperatura y la concentración electrónica las magnitudes que podrían establecer la diferencia, y mientras exista litio en el arco, venga de la carga o del electrodo, no variarán sustancialmente. Mayor importancia puede tener el camino seguido por este elemento en la columna del arco, que depende, en parte, del punto desde donde se produce su volatilización.

Ambas series de valores permiten asegurar que la máxima difusión tiene lugar entre los 20 y 30 s. Para tiempos superiores, la velocidad de entrada del material es menor que la de salida, como corresponde al agotamiento progresivo de la carga del electrodo. En la figura 30(b) se representa la curva de variación de I_d expresada como porcentaje de I_i , para permitir su comparación con la de volatilización-excitación integrada. Ambas han sido confirmadas mediante registro sobre placa fotográfica.

Con respecto al mecanismo de difusión, Boumans (43) estima que, probablemente, en presencia de grafito, el Li_2O es reducido a metal, el cual difunde a través de las paredes del electrodo.

Para completar el estudio de la difusión del litio, se ha registrado la variación de tensión entre los electrodos durante la excitación de los ánodos empleados en la medida directa de I_d . Los registros obtenidos presentan las siguientes características:

a) Los correspondientes a la medida de la difusión a los 60 y 70 s muestran la tensión que se alcanza al establecerse el régimen del grafito, es decir, unos 43 V.

b) Los relativos al intervalo de tiempo comprendido entre 50 s y 10 s demuestran que el tiempo necesario para alcanzar el régimen del grafito (t_d) aumenta con el valor de I_d , según puede apreciarse en la tabla 24. En ausencia de carga en el ánodo, estos son los tiempos medios que tarda en volatilizarse el litio difundido.

Los registros del segundo tipo coinciden, aproximadamente, con las zonas de aumento de tensión y de régimen del grafito de las curvas de variación de la tensión citadas en el apartado 4.2.1.1. Por tanto, puede deducirse que el proceso de liberación del litio difundido influye sobre el aumento de tensión entre los electrodos.

4.2.1.4. Medida de los parámetros del plasma.

Para medir la temperatura del plasma se ha ensayado el cinc como especie termométrica. Mediante algunas experiencias previas se ha deducido que una concentración

del 0,6%, contenida en la carga del ánodo en forma de ZnO , es la más adecuada, atendiendo a las intensidades de las líneas de los pares elegidos, propuestos por Boumans (23) ($\text{Zn I } 3075,90/\text{Zn I } 3072,06$ y $\text{Zn I } 3075,90/\text{Zn I } 3282,33$). Sin embargo, la excesiva volatilidad de este compuesto, sobre todo en un electrodo con cráter tan poco profundo como el que se emplea en este trabajo, impide obtener resultados para tiempos superiores a 15-20 s. Aumentando la concentración de cinc hasta el 3% sólo se consigue prolongar ligeramente su curva de volatilización-excitación. No han sido consideradas concentraciones mayores, puesto que podrían ejercer una influencia no despreciable sobre los parámetros del plasma.

Los ensayos efectuados con diferentes concentraciones de hierro como especie termométrica (24), adicionado a la carga del ánodo en forma de Fe_2O_3 , tampoco han resultado satisfactorios. La presencia del litio en el plasma impide que la volatilización del hierro se realice uniformemente: durante los primeros 35-40 s transcurre con intensidad moderada, aumentando luego considerablemente al disminuir la concentración del regulador en el arco. Por tanto, hubiera sido necesario operar con concentraciones variables de la especie termométrica, para medir la temperatura en los diferentes periodos de volatilización-excitación. Este procedimiento es excesivamente laborioso y tiene como inconveniente la distinta influencia de la especie sobre el plasma, al variar su concentración.

114-

El empleo simultáneo de las dos especies termométricas consideradas tampoco resuelve el problema, debido a la interferencia espectral entre las líneas Zn 3075,90 y Fe 3075,72, durante los primeros 20 s, y a los inconvenientes de la forma de la curva de volatilización-excitación del hierro.

En vista de estos hechos, y en lugar de seguir ensayando otros compuestos con escasa posibilidad de éxito (a causa de la gran influencia del litio sobre las curvas de volatilización-excitación de gran número de elementos), pensamos en utilizar un nuevo procedimiento, consistente en introducir la especie termométrica en el cátodo. Para ello se han empleado electrodos de grafito de 3.18 mm de diámetro con cráter de 2 mm de diámetro y 6 mm de profundidad, que se han llenado, sin pesar, con polvo de grafito conteniendo concentraciones variables de ZnO y de Fe_2O_3 . De este modo no se ha conseguido reducir sensiblemente la velocidad de volatilización del cinc, pero el hierro se volatiliza de una forma mucho más uniforme que en el ánodo, durante todo el intervalo de tiempo comprendido entre 0 y 90 s.

En consecuencia, se ha considerado más conveniente medir la temperatura del plasma mediante el siguiente procedimiento, operando siempre en las condiciones indicadas en la tabla 17: durante los primeros 20 s utilizando el 0.6% de cinc como especie termométrica, contenido en la carga del ánodo en forma de ZnO, y usando cátodo normal de grafito de 3.18 mm de diámetro. En otro ensayo

independiente, utilizando hierro como elemento termométrico desde la iniciación de la descarga hasta los 90 s. En este caso el cátodo es el electrodo de grafito descrito anteriormente con cráter de 2 x 6 mm, relleno con grafito conductor que contiene el 0,5% de hierro en forma de Fe_2O_3 ; la carga aproximada de este cátodo es 18 mg.

La temperatura de la capa catódica es mayor que la media del plasma (44) (45), y es en ella donde debe producirse, preferentemente, la emisión de las líneas del hierro cuando la especie termométrica es introducida en el cátodo. Con objeto de que las temperaturas deducidas con esta especie no se diferencien de las más probables, se ha calculado la relación de los valores g_A del par seleccionado, utilizando como temperatura de referencia la correspondiente al intervalo 0-10 s, hallada con el cinc introducido en el ánodo.

Aplicando la ecuación [4], puede deducirse que las expresiones para el cálculo de este parámetro, empleando los pares de líneas Zn 3075,90/Zn 3072,06 y Zn 3075,90/Zn 3282,33 son, respectivamente:

$$T = \frac{20510}{2,580 + \log \frac{I_{3075,90}}{I_{3072,06}}} \quad [26]$$

y

$$T = \frac{18850}{3,258 + \log \frac{I_{3075,90}}{I_{3282,33}}} \quad [27]$$

En el intervalo 0-10 s se han utilizado ambos pares. La temperatura deducida, media de 60 valores, es 5973 K. En el intervalo 10-20 s la intensidad de la línea Zn 3072,06 es demasiado débil, por lo que únicamente se ha considerado el par Zn 3075,90/Zn 3282,33, obteniéndose un resultado de 5712 K, media de 30 valores.

Para medir la temperatura con la especie termométrica en el cátodo se empezó utilizando el par Fe I 3030,15/Fe I 2983,57 con resultados poco satisfactorios. La gran diferencia entre las densidades de ennegrecimiento de ambas líneas impide realizar su fotometría con suficiente exactitud. Este par ha sido utilizado por Avni (24), quien ha obtenido, en general, valores análogos a los deducidos con el cinc. En la tabla 25 se relacionan las temperaturas que hemos hallado utilizando los tres valores de la relación $(gA)_a/(gA)_b$ que se indican en dicho trabajo, siendo cada uno de los resultados la media deducida a partir de 50 espectrogramas. Como puede observarse, incluso operando con la relación $(gA)_a/(gA)_b$ más favorable, las temperaturas deducidas son excepcionalmente bajas.

El par Fe I 3222,07/Fe I 3075,72, seleccionado por nosotros, parece ser más adecuado. La fotometría no presenta ningún inconveniente y la diferencia entre los potenciales de excitación de las líneas es aceptable. En cuanto a la relación de los valores gA , es similar a la del par antes citado. En la tabla 26 se resumen las principales características de estos dos pares para facilitar su comparación (9) (46).

TABLA 25

Temperaturas obtenidas con el par
Fe I 3030,15/Fe I 3075,72 (K)

Intervalo de tiempo (s)	$(gA)_{\text{Fe 3030,15}} / (gA)_{\text{Fe 2983,57}}$		
	18,0	23,2	30,0
0 - 10	5069	4843	4634
10 - 20	4915	4702	4504
20 - 30	4674	4482	4301
30 - 40	4659	4468	4288
40 - 50	4696	4501	4320
50 - 60	4896	4685	4488

TABLA 26

Datos espectrofísicos de las líneas del hierro ensayadas
para medir la temperatura

Línea	Niveles de energía (cm^{-1})	Potencial de excitación (V)	$gA \cdot 10^8 (\text{s}^{-1})$
Fe I 2983,57	0-33507	4,154	3,0
Fe I 3030,15	19621-52613	6,523	54
Fe I 3075,72	7728-40231	4,988	5,0
Fe I 3222,07	19351-50378	6,246	73

Aplicando la ecuación [4], tomando como referencia la temperatura correspondiente al intervalo 0-10 s, tendremos:

$$5973 = \frac{5040 (6,246-4,988)}{\log \frac{(gA)_a}{(gA)_b} - \log \frac{3222,07}{3075,72} + \log \frac{I_{3075,72}}{I_{3222,07}}} =$$

$$\frac{6340,32}{\log \frac{(gA)_a}{(gA)_b} - 0,0202 + \log \frac{I_{3075,72}}{I_{3222,07}}}$$

donde a y b representan, respectivamente, las líneas Fe I 3222,07 y Fe I 3075,72.

Para calcular la relación de los valores gA, y deducir posteriormente la temperatura del plasma en los intervalos comprendidos entre 10 y 90 s, se han excitado 21 electrodos distribuidos en tres experiencias independientes. El registro de los espectrogramas se ha realizado mediante el procedimiento de la placa móvil, al igual que en los casos anteriores. Las intensidades de línea se han obtenido empleando una sólo curva de calibrado de la emulsión a 3100 Å , que es válida en el intervalo de longitudes de onda considerado.

Sustituyendo en la ecuación anterior la relación de intensidades correspondiente al intervalo 0-10 s, se ha deducido que el valor del cociente $(gA)_a/(gA)_b$ es 6,16. Por tanto, la ecuación que permite la medida de la temperatura en los siguientes intervalos tiene como expresión:

$$T = \frac{6340,32}{0,7695 + \log \frac{I_{3075,72}}{I_{3222,07}}}$$

En la tabla 27 se relacionan los valores medios hallados.

TABLA 27

Temperaturas del plasma correspondientes a la mezcla reguladora Li_2CO_3 : grafito (1:1)

<u>Intervalo de tiempo (s)</u>	<u>Temperatura (K)</u>
0 - 10	5973
10 - 20	5723
20 - 30	5688
30 - 40	5737
40 - 50	5839
50 - 60	5829
60 - 70	6575
70 - 80	6502
80 - 90	6432

Como puede observarse, la temperatura correspondiente al intervalo 10-20 s, calculada a partir de la ecuación anterior (5723 K), es análoga a la deducida con el par de cinc (5712 K), lo que indica que hallando empíricamente la relación de los valores g_A del par elegido, la introducción de la especie termométrica en el cátodo para la medida de la temperatura del plasma es, en este caso, un procedimiento satisfactorio.

Por otra parte, el empleo de este tipo de cátodo favorece la estabilidad del arco, a pesar de no contener en su carga ningún elemento de pequeño potencial de ionización (47). Los registros de la variación de tensión entre los electrodos empleando cátodo relleno presentan las mismas características que los obtenidos con cátodo normal de grafito de 3,18 mm de diámetro, descritos en el apartado 4.2.1.1., si bien las fluctuaciones de tensión en los primeros son mucho menores. No se han observado diferencias entre las curvas medias de volatilización-excitación del litio obtenidas con ambos tipos de electrodos.

Para medir la presión electrónica del plasma se ha ensayado el magnesio como especie manométrica, adicionado a la carga del ánodo en forma de MgO. Se han empleado los pares Mg II 2795,53/Mg I 2779,83 y Mg II 2795,53/Mg I 2852,13 (23); en ambos casos se requiere un cuidado so ajuste de la concentración de dicho elemento, debido a la gran diferencia entre las intensidades de sus líneas. El primero de estos pares es muy crítico, por lo que se ha operado con el segundo. La concentración seleccionada como más conveniente es 8 ppm.

En nuestras condiciones operatorias, la curva de volatilización-excitación del magnesio está comprendida entre 0 y 40 s. Para tratar de medir la presión electrónica correspondiente a tiempos mayores, se han utilizado concentraciones mucho más altas de la especie manométrica, sin conseguir prolongar apreciablemente dicha curva.

Para ello sería necesario emplear concentraciones tan elevadas que podrían influir significativamente sobre los parámetros del plasma. Por otra parte, se hubiera requerido ajustar la concentración de la especie para cada intervalo de tiempo.

Los ensayos efectuados con esta especie manométrica introducida en el cátodo no han sido totalmente satisfactorios. Se consigue prolongar la curva de volatilización-excitación del magnesio, pero como las densidades de ennegrecimiento de las líneas Mg II 2795,53 y Mg I 2852,13 varían ampliamente durante el periodo de tiempo considerado (0 a 90 s), es imposible obtener intensidades de línea exentas de errores, al vernos obligados a utilizar zonas extremas de la curva de calibrado de la emulsión. A este hecho contribuyen dos factores:

- a) La considerable diferencia entre las intensidades de las líneas espectrales del par elegido.
- b) La gran variación de esta diferencia al cambiar el régimen del arco, hacia los 60 s.

Como única conclusión se ha deducido que la presión electrónica media durante los primeros 60 s es del orden de 10^{-3} atm.

En vista de los inconvenientes que presenta el magnesio para calcular la presión electrónica a partir de los 40 s, pensamos en emplear el hierro como especie manométrica, utilizando parcialmente las experiencias realizadas para medir la temperatura del plasma.

Según se ha indicado en 4.1.10., el cálculo de la presión electrónica está basado en la medida de la temperatura y de la relación I_X^+/I_X . El hecho de introducir la especie manométrica en el cátodo supone que la volatilización-excitación del hierro tendrá lugar preferentemente en la capa catódica, donde la temperatura es más alta que la media del plasma. Como consecuencia, la intensidad de la línea de ión (I_X^+) puede ser mayor que la que se hubiera obtenido introduciendo la especie en el ánodo. En cuanto a la intensidad de la línea de átomo (I_X) depende, fundamentalmente, del grado de ionización y del número de colisiones. Ambos aumentan con la temperatura, pero tienen efectos contrarios sobre dicha intensidad. Como conclusión cabe decir que la relación I_X^+/I_X puede ser mayor si introducimos la especie manométrica en el cátodo, en lugar de adicionarla a la carga del ánodo.

Con objeto de corregir esta desviación positiva de I_X^+/I_X , se han calculado empíricamente los cocientes $(gA\lambda)^+/(gA\lambda)$ de los pares de hierro seleccionados, tomando como presiones electrónicas de referencia las deducidas con el magnesio en la carga del ánodo, para los intervalos de tiempo 0-10 s, 10-20 s y 20-30 s. En el intervalo 30-40 s, la línea Mg I 2852,13 puede estar afectada por el fenómeno de autoabsorción.

De acuerdo con lo expuesto, el procedimiento seguido para medir la presión electrónica del plasma ha sido el siguiente:

1) Durante los primeros 30 s utilizando 8 ppm de magnesio como especie manométrica, introducido en la carga del ánodo en forma de MgO y usando cátodo de grafito de 3.18 mm de diámetro.

2) Desde el comienzo de la excitación hasta los 90 s, utilizando hierro como especie manométrica, siendo el cátodo un electrodo con cráter de 2 x 6 mm relleno de grafito conductor que contiene el 0,5% de dicho elemento, en forma de Fe_2O_3 , tal como se ha indicado para la medida de la temperatura. En ambos casos se ha empleado la técnica de la placa móvil.

La ecuación para el cálculo de la presión electrónica empleando el par Mg II 2795,53/Mg I 2852,13 es,

$$\log p_e = -\log I_x^+/I_x - 7,72 \frac{5040}{T} + 5/2 \log T - 6,11 \quad [28]$$

En la tabla 28 se relacionan los valores medios obtenidos a partir de 30 determinaciones.

TABLA 28

Presiones electrónicas de referencia correspondientes a la mezcla reguladora Li_2CO_3 : grafito (1:1)

Intervalo de tiempo (s)	I_x^+/I_x	p_e (atm)
0 - 10	0,075	8,7 10^{-3}
10 - 20	0,034	8,9 10^{-3}
20 - 30	0,060	4,5 10^{-3}

Para medir la presión electrónica con la especie manométrica en el cátodo, se han seleccionado los pares siguientes: Fe II 2746,48/Fe I 2735,48, Fe II 2755,74/Fe I 2735,48, y Fe II 2746,48/Fe I 2806,98, cuyas características (9) (46) se indican en la tabla 29.

TABLA 29

Datos espectrofísicos de las líneas del hierro ensayadas para medir la presión electrónica

Línea	Niveles de energía (cm^{-1})	Potencial de excitación (V)	$\text{gA} \cdot 10^8 \text{ (s}^{-1}\text{)}$
Fe II 2746,48	8680 - 45080	5,589	178
Fe I 2735,48	7377 - 43923	5,445	10
Fe II 2755,74	7955 - 44233	5,484	251
Fe I 2806,98	7377 - 42992	5,330	4,7

La fotometría de estas líneas se ha realizado en las placas obtenidas para medir la temperatura del plasma. Se ha empleado una sólo curva de calibrado de la emulsión en este intervalo de longitudes de onda. En la figura 32 se representan las correspondientes intensidades en función del tiempo, junto con las del par termométrico.

Con independencia de los aspectos teóricos discutidos en el apartado 4.1.10, la selección de un par ión/átomo, para determinada concentración de la especie manométrica, está condicionada a la posibilidad de fotometrar adecuadamente ambas líneas durante todo el periodo de

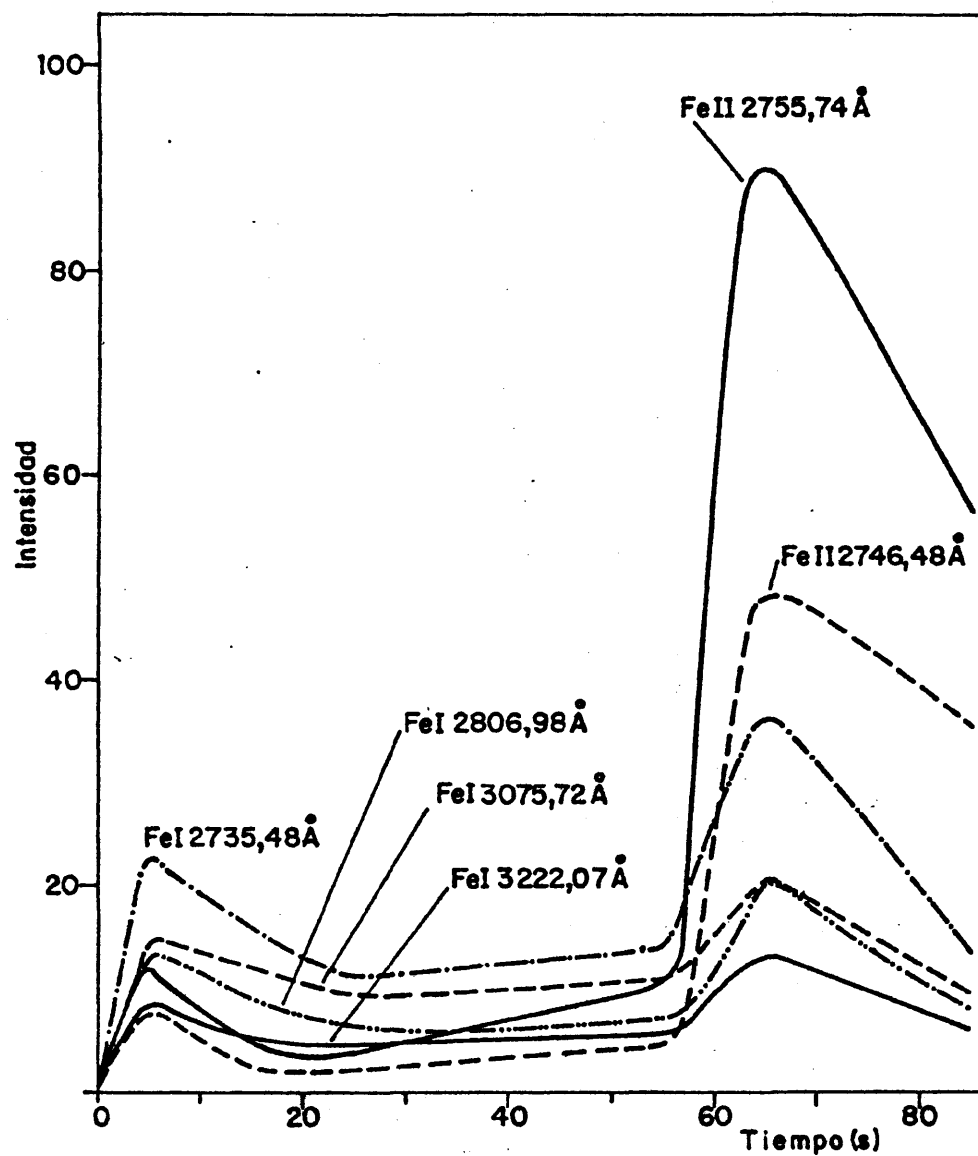


FIG. 32.- CURVAS DE VOLATILIZACION-EXCITACION DEL HIERRO, INTRODUCIDO EN EL CATODO, CON LA MEZCLA REGULADORA Li_2CO_3 :GRAFITO (1:1).

volatilización estudiado. Como las condiciones del plasma varían considerablemente con el tiempo, las intensidades de dichas líneas también lo hacen de forma importante. Son muchos los factores que afectan a la reproducibilidad de los espectrogramas, por lo que resulta imposible mantener los valores de estas intensidades al repetir las experiencias. Por esta razón, hemos considerado más conveniente e interesante seleccionar varios pares manométricos, utilizando en cada experiencia aquel o aquellos que proporcionasen densidades de ennegrecimiento más alejadas de los extremos de la curva de calibrado de la emulsión.

Las ecuaciones para el cálculo de la presión electrónica con los tres pares del hierro citados son, respectivamente:

$$\begin{aligned} \text{a) } \log p_e = & -\log \frac{I_x^+}{I_x} + \log \frac{(gAV)^+}{(gAV)} - \frac{5040}{T} - 8,014 \\ & + 2,5 \log T - 6,18 \end{aligned} \quad [29]$$

donde I_x^+ representa la intensidad de la línea de átomo ionizado Fe II 2746,48 e I_x la correspondiente a la de átomo neutro Fe I 2735,48.

$$\begin{aligned} \text{b) } \log p_e = & -\log \frac{I_x^+}{I_x} + \log \frac{(gAV)^+}{(gAV)} - \frac{5040}{T} - 7,909 \\ & + 2,5 \log T - 6,18 \end{aligned} \quad [30]$$

donde I_x^+ representa la intensidad de la línea Fe II 2755,74 e I_x la de Fe I 2735,48.

$$c) \log p_e = -\log \frac{I_x^+}{I_x} + \log \frac{(gAV)^+}{(gAV)} - \frac{5040}{T} 8,129$$

$$+ 2,5 \log T - 6,18 \quad [31]$$

en la que I_x^+ representa la intensidad de la línea Fe II 2746,48 e I_x la Fe I 2806,98.

Sustituyendo en cada una de ellas $\log p_e$ por los valores deducidos con el magnesio, se han hallado las relaciones medias $(gAV)^+/(gAV)$ de cada par del hierro, que son las indicadas en la tabla 30.

TABLA 30

Valores empíricos de la relación $(gAV)^+/(gAV)$

Par manométrico	$(gAV)^+/(gAV)$
Fe II 2746,48/Fe I 2735,48	6,7
Fe II 2755,74/Fe I 2735,48	12,9
Fe II 2746,48/Fe I 2806,98	19,9

Por tanto, las ecuaciones anteriores quedarán expresadas en la forma siguiente:

$$a) \log p_e = -\log \frac{I_x^+}{I_x} - \frac{40390,56}{T} + 2,5 \log T - 5,354$$

$$b) \log p_e = -\log \frac{I_x^+}{I_x} - \frac{39861,36}{T} + 2,5 \log T - 5,069$$

$$c) \log p_e = -\log \frac{I_x^+}{I_x} - \frac{40970,16}{T} + 2,5 \log T - 4,881$$

donde I_x^+ e I_x tienen los distintos significados ya conocidos.

En la tabla 31 se expresan los resultados correspondientes. Como puede observarse, la concordancia entre los valores de la presión electrónica para los diferentes intervalos de tiempo es aceptable, habida cuenta del gran número de factores que afectan a la medida y representatividad de esta magnitud. Recordemos aquí que cada par de líneas, manométrico o termométrico, nos informa de la presión electrónica o de la temperatura de la zona del plasma donde se emiten preferentemente estas líneas. Por otra parte, es importante destacar la gran variación de la relación I_x^+/I_x después de los primeros 60 s.

Para calcular la concentración electrónica hemos empleado la ecuación [20]. En la tabla 32 se relacionan los valores medios ponderados obtenidos a partir de los datos indicados en las tablas 27 y 31.

A partir de los valores calculados para la temperatura y la presión electrónica, se han deducido los del grado de ionización del litio, aplicando la ecuación [17]. Para cada temperatura, el término corrector del potencial de ionización (δ) ha sido obtenido de la figura 33. En la tabla 33 se relacionan los resultados hallados.

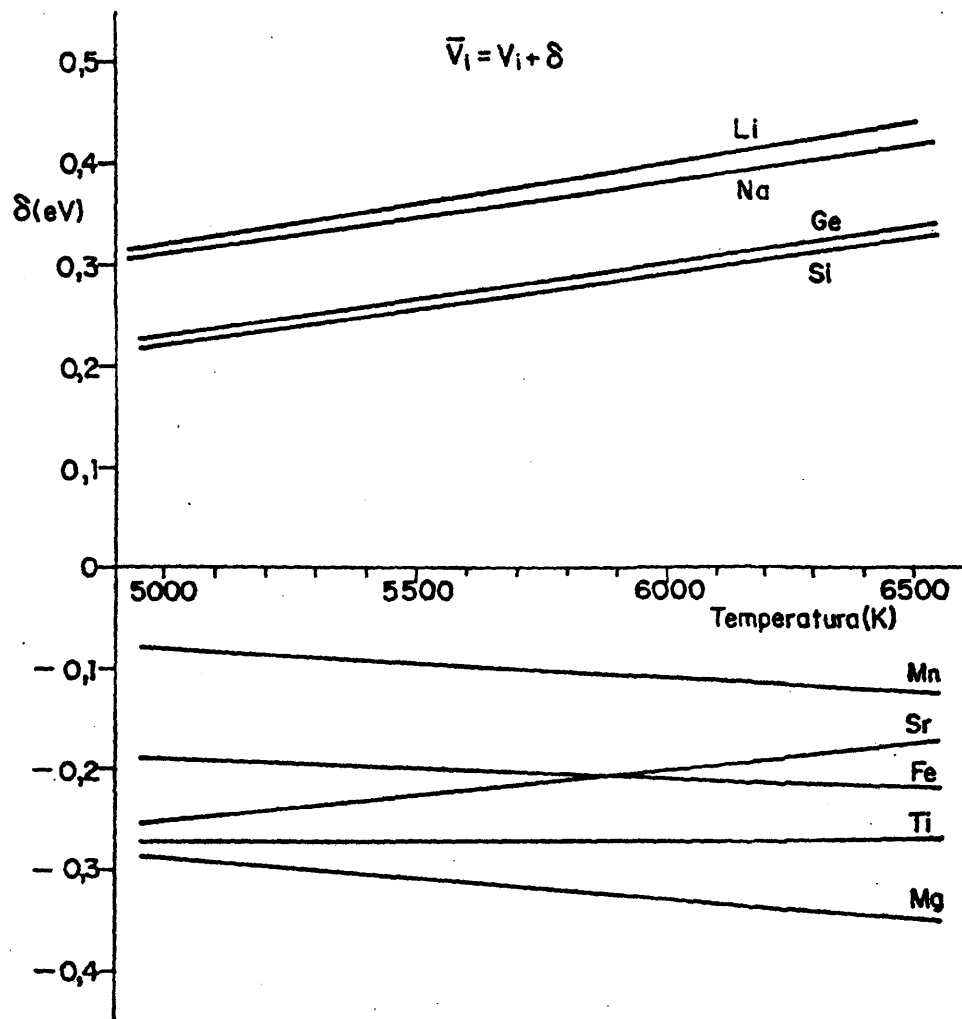


FIG. 33.- VARIACION DEL TERMINO CORRECTOR (δ) UTILIZADO EN EL CALCULO DEL POTENCIAL DE IONIZACION APARENTE (\bar{V}_1), EN FUNCION DE LA TEMPERATURA.

TÁBLA 31

Valores de la relación I_x^+/I_x y de la presión electrónica correspondientes a la mezcla reguladora Li_2CO_3 : grafito (1:1)

Intervalo de tiempo (s)	Fe II 2746,48/Fe I 2735,48		Fe II 2755,74/Fe I 2735,48		Fe II 2746,48/Fe I 2806,98	
	I_x^+/I_x	$P_e \cdot 10^3$ (atm)	I_x^+/I_x	$P_e \cdot 10^3$ (atm)	I_x^+/I_x	$P_e \cdot 10^3$ (atm)
0 - 10	0,27	7,8	0,60	8,3	0,60	8,4
10 - 20	0,12	8,0	0,30	7,6	0,29	7,8
20 - 30	0,15	5,9	0,36	5,7	0,37	5,4
30 - 40	0,19	5,4	0,56	4,3	0,49	4,9
40 - 50	0,23	6,0	0,69	4,8	0,60	5,5
50 - 60	0,25	5,5	0,81	3,9	0,56	5,7
60 - 70	1,14	9,8	2,67	9,7	2,39	11,3
70 - 80	1,53	6,0	3,75	5,7	3,37	6,7
80 - 90	1,93	4,0	4,80	3,7	4,37	4,3

TABLA 32

Presiones y concentraciones electrónicas medias del
plasma correspondientes a la mezcla reguladora
 Li_2CO_3 : grafito (1:1)

Intervalo de tiempo (s)	$p_e \cdot 10^3$ (atm)	$n_e \cdot 10^{-15}$ (cm ⁻³)
0 - 10	8,1	10,0
10 - 20	7,8	10,0
20 - 30	5,7	7,4
30 - 40	4,8	6,2
40 - 50	5,4	6,8
50 - 60	4,9	6,2
60 - 70	10,1	11,2
70 - 80	6,0	6,8
80 - 90	4,0	4,5

TABLA 33

Grado de ionización del litio con la mezcla reguladora
 Li_2CO_3 : grafito (1:1)

Intervalo de tiempo (s)	β_i
0 - 10	0,75
10 - 20	0,63
20 - 30	0,69
30 - 40	0,75
40 - 50	0,77
50 - 60	0,78
60 - 70	0,89

4.2.1.5. Discusión.

De los estudios realizados con la mezcla reguladora Li_2CO_3 : grafito (1:1), puede deducirse que existen regímenes del arco muy diferentes durante el periodo de tiempo considerado.

Al comienzo del proceso de volatilización-excitación (0 a 10 s) el arco establece sus condiciones de equilibrio. La velocidad de agotamiento de la carga del ánodo es alta (0,42 mg/s), como corresponde a la descomposición de una fracción importante del Li_2CO_3 en Li_2O y CO_2 y a la rápida combustión del propio grafito. La curva de intensidad-tiempo del litio (figura 29) muestra que la vaporización inicial es considerable, lo que indica una elevada concentración de este elemento en el plasma; la línea Li I 2741,31 alcanza el 22% de su intensidad total (figura 30). La temperatura es moderada (5973 K), y la concentración electrónica alta ($10 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$), debido al bajo potencial de ionización del elemento metálico del regulador (5,39 V). Una pequeña parte del litio comienza a difundirse hacia el interior del ánodo; la existencia de Li_2CO_3 y Li_2O fundidos y la porosidad del grafito contribuyen a este fenómeno cuyo mecanismo no hemos podido esclarecer en lo que respecta a la especie concreta que difunde (42), si bien hemos evaluado su magnitud. La estabilidad del arco se alcanza hacia el final de este intervalo, según se deduce de la curva de variación de tensión entre los electrodos y de las observaciones directas.

El intervalo 10-30 s corresponde al periodo de máxima estabilidad del arco (figura 34a). La velocidad de agotamiento de la carga disminuye hasta un valor de 0,14 mg/s, mientras que la volatilización del litio continua siendo importante; la intensidad integrada de la línea Li I 2741,31 llega a alcanzar el 72% del valor total. La temperatura del arco disminuye a unos 5700 K, como consecuencia de la continua aportación de litio al plasma, y la concentración electrónica se mantiene alta. El proceso de difusión hacia el interior del ánodo continúa, alcanzando un valor máximo en el periodo 20-30 s. La diferencia de potencial entre los electrodos se mantiene constante en el valor mínimo de 22 V, obtenido al final del periodo 0-10 s.

El intervalo 30-40 s marca el comienzo de un régimen de transición. La velocidad de agotamiento de la carga es menor que en periodos anteriores (0,07 mg/s). La volatilización del litio disminuye sensiblemente; la intensidad integrada de la línea 2741,31 aumenta con menos pendiente hasta el 83% del valor total. la cantidad de este elemento que difunde hacia el interior del ánodo es menor que la liberada; la tensión entre los electrodos comienza a aumentar y se aprecian los primeros síntomas de inestabilidad del arco. Sin embargo, los parámetros fundamentales del plasma, temperatura y concentración electrónica, no sufren grandes cambios, ya que la concentración de litio es suficiente. Los valores obtenidos son, respectivamente, 5737 K y $6,2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

El intervalo 40-60 s es especialmente interesante, ya que durante él la conductividad del arco se mantiene, en gran parte, gracias al litio difundido con anterioridad, que se libera en diferentes puntos de la superficie lateral del ánodo (figura 34b y c); como consecuencia, la longitud del arco aumenta y la geometría del plasma se distorsiona, creciendo el carácter errático. El aumento de la tensión entre los electrodos se debe, principalmente, a la mayor longitud del arco y a la menor concentración del litio. En la curva de volatilización-excitación (figura 30) puede observarse la zona de agotamiento, comprendida entre 40 y 70 s; la intensidad integrada de la línea Li 2741,31 alcanza el 94% de su valor total a los 60 s. La temperatura del plasma aumenta a unos 5834 K, siendo la concentración electrónica del mismo orden que en el intervalo anterior. Este incremento puede explicarse teniendo en cuenta el agotamiento progresivo del litio, que obliga al arco a establecer un régimen algo más energético para mantener su conductividad. Si la longitud del arco se mantuviese en 4 mm, el aumento de la temperatura del plasma sería mayor, ya que la disipación de calor es función de dicha longitud. Aunque la concentración del elemento estudiado es menor que en intervalos anteriores, el incremento de la temperatura hace que la concentración electrónica no varíe sensiblemente.

En el periodo de tiempo 60-70 s se produce el cambio más importante del régimen del arco. La intensidad integrada de la línea Li 2741,31 alcanza el 100%. Agotado prácticamente el litio, la temperatura del plasma se



(a). *Periodo estable*



(b). *Volatilización del litio
difundido*



(c). *Volatilización del litio
difundido*



(d). *Régimen de electrodos
sin carga*

FIG. 34.—EVOLUCION DEL PROCESO DE VOLATILIZACION-EXCITACION DE LA
MEZCLA REGULADORA Li_2CO_3 : GRAFITO (1 : 1)

155

eleva considerablemente (6575 K) para mantener la conduc
tividad del arco a expensas de los electrones del carbo
no, cuyo potencial de ionización es de 11,26 V. La long
gitud del arco recupera su valor inicial de 4 mm (figu-
ra 34d) y la tensión entre los electrodos se estabiliza
en unos 43 V. La concentración electrónica es alta
($11,2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$), debido al gran incremento de la temp
peratura. Estudios recientes sobre las condiciones tér-
micas que rigen en el ánodo confirman este mecanismo (48).

En el intervalo final, 70-90 s el régimen del arco
está controlado exclusivamente por el grafito (al igual
que en el intervalo anterior, consideramos despreciable
la influencia del hierro introducido en la carga del cá-
todo). El ánodo se consume a gran velocidad (1,24 mg/s),
disminuyendo rápidamente su tamaño, lo que puede contri-
buir a explicar las variaciones de los valores de la temp
peratura y de la concentración electrónica correspondient
tes a este periodo.

En nuestras condiciones de trabajo, el comporta-
miento de la mezcla reguladora Li_2CO_3 : grafito (1:1) no
es totalmente satisfactorio respecto de las condiciones
que, en teoría, debe reunir un regulador espectroquímico.
La descomposición inicial del Li_2CO_3 y las característi-
cas del ánodo utilizado hacen que el proceso de agotamient
to de la carga no sea tan uniforme como sería de desear.
Tampoco lo es la aportación de litio al plasma, si consi-
deramos todo el intervalo estudiado. Durante los primeros
40 s, aproximadamente, los parámetros del arco están con-

trolados por la presencia de este elemento; para tiempos mayores su concentración disminuye rápidamente y su salida del ánodo es más irregular, al liberarse la fracción difundida previamente. Como consecuencia, la distorsión de la geometría del plasma es considerable, así como el carácter errático del arco; sin embargo, se mantiene un control aceptable sobre la temperatura y la presión electrónica.

A partir de los 65-70 s, la influencia del litio es nula y la carga residual se volatiliza y excita en condiciones de temperatura muy diferentes de las que existen en intervalos anteriores. En nuestro caso, la concentración electrónica experimenta variaciones de menor importancia que las indicadas por otros autores (50).

El Li_2CO_3 debe ser buen regulador para aquellos elementos que se volatilizan en el periodo controlado por el litio (49). La adición de la matriz interferente no debe ejercer una influencia apreciable, excepto para aquellas líneas muy sensibles a variaciones moderadas de la temperatura y de la presión electrónica, o en los casos en que se produzcan desplazamientos significativos de las curvas de volatilización-excitación. Para los elementos cuya vaporización continúa después del periodo controlado por el litio, los efectos dependen de la forma de la curva, de su desplazamiento y del tiempo de integración.

4.2.2. Influencia sobre las curvas intensidad-tiempo de los elementos mayores constituyentes y de los patrones internos. Identificación de productos de reacción.

Las curvas de volatilización-excitación de los elementos Al, Ca, Co, Fe, In, Mg, Mn, Na, P, Pd, Si y Ti obtenidas en presencia de la mezcla reguladora Co_3Li_2 : grafito (1:1) pueden clasificarse en dos grupos.

En el primero, el proceso de volatilización-excitación tiene lugar desde el comienzo de la descarga, dando origen a un máximo único y finalizando la emisión antes de 35 s. Es el caso de los elementos In, Mn, Na y Si, que se encuentran originalmente en la carga del electrodo en forma de In_2O_3 , Mn_3O_4 , Na_2CO_3 y SiO_2 , respectivamente.

En lo que se refiere a la curva del indio (figura 6), los diagramas de difracción obtenidos con cargas excitadas durante diez segundos han permitido detectar la existencia de indio metal, además del In_2O_3 inicial. Las características termofísicas de este compuesto pueden explicar satisfactoriamente dicha curva, si bien la presencia del citado elemento hace suponer un mecanismo de reducción parcial del In_2O_3 .

En el caso del manganeso, los diagramas de difracción obtenidos con cargas excitadas durante 20 s revelan la presencia de MnO y Mn metal, además del citado Mn_3O_4 , de donde se infiere la existencia de un rápido proceso

de reducción que termina con la formación del elemento, cuyo punto de fusión es inferior al del óxido inicial. Así pues, la curva del manganeso (figura 8) podría ser explicada, fundamentalmente, mediante este mecanismo.

Como es sabido, la descomposición del Na_2CO_3 origina Na_2O . Este óxido sublima a 1275°C , lo que explica su rápida volatilización y, por tanto, la forma de la correspondiente curva (figura 11).

Aunque las características termofísicas del SiO_2 no permiten explicar la curva del silicio, se sabe que este óxido forma con el Li_2O un eutéctico líquido a 1024°C (51). Los diagramas de difracción obtenidos con cargas excitadas durante 20 s han revelado la presencia de los compuestos $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ y $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, lo que permite suponer la formación de dicho eutéctico. En cualquier caso, los puntos de fusión del metasilicato y del ortosilicato citados podrían justificar, en principio, la forma de esta curva (figura 10). El análisis de las cargas excitadas durante 60 s ha permitido detectar indicios de SiC.

En el segundo grupo se incluyen los elementos Al, Ca, Co, Fe, Mg, P, Pd y Ti, para los cuales el proceso de volatilización-excitación transcurre con menor intensidad durante un periodo de tiempo que varía entre 10 y 30 s, según el elemento. En algunos casos, la presencia de un máximo inicial hace que esta fase de menor intensidad se presente en forma de mínimo.

El CO_2 liberado por la descomposición del Li_2CO_3 , puede arrastrar una fracción de la carga del electrodo hacia el plasma, donde algunos componentes se volatilizan y excitan a gran velocidad. Esta puede ser la explicación de dichos máximos iniciales, que se aprecian en las curvas de los elementos Ca, Co, Fe, Mg y Pd; sin embargo, no se observan para Al, P y Ti, a lo cual podría contribuir la dificultad de disociación de los correspondientes óxidos durante su permanencia en la zona de excitación. En el caso del fósforo, también podría influir la pequeña sensibilidad de la línea analítica.

En cuanto al periodo de menor emisión, puede considerarse que la concentración del litio en el plasma y en la carga del electrodo impide que se alcance en éste la temperatura necesaria para la volatilización uniforme de las especies consideradas. Sólomente cuando disminuye dicha concentración, se obtienen emisiones importantes, al aumentar las respectivas presiones de vapor. El litio difundido en el electrodo contribuye independientemente al incremento de la temperatura de la carga, ya que el plasma envuelve parcialmente el ánodo mientras tiene lugar la liberación del referido elemento. En estas condiciones, empleando un pirómetro óptico, se ha deducido que la temperatura de la superficie del ánodo es 1800°C , aproximadamente.

En el caso del aluminio, los diagramas de difracción obtenidos con cargas excitadas durante 20 y 40 s han demostrado la formación de LiAlO_2 . Este aluminato,

que a los 40 s se transforma parcialmente en LiAl_5O_8 (52), perdiendo Li_2O , tiene un punto de fusión similar al del Al_2O_3 y, por tanto, su presencia no contribuye a explicar la forma de la curva de dicho elemento (figura 1).

De igual modo, la formación de $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{TiO}_2$, detectada a los 20 s, tampoco permite el mejor conocimiento de la curva del titanio (figura 12). Este compuesto funde a 1250°C , y pierde Li_2O hasta alcanzar la composición $7\text{TiO}_2 \cdot 2\text{Li}_2\text{O}$. La volatilización del titanio, que se produce desde la superficie del ánodo, es interrumpida por la liberación de las fracciones del litio difundido. Una vez agotado este elemento alcalino, el arco recupera su régimen normal, continuando la vaporización del TiO_2 , cuyo carácter refractario permite explicar satisfactoriamente la curva estudiada.

El cobalto se encuentra originalmente en la carga del electrodo como Co_3O_4 . Según es sabido, este óxido se descompone entre 900 y 950°C originando CoO , cuyo punto de fusión es de 1935°C . Los diagramas de difracción correspondientes a cargas excitadas durante 20 s han revelado la presencia de este compuesto e indicios de cobalto metal. A los 30 s la concentración de este elemento (cuyo punto de fusión es de 1495°C) es importante. De todo ello parece deducirse un mecanismo de reducción del Co_3O_4 , que finaliza con la formación del elemento metálico, lo que puede explicar la correspondiente curva (figura 3).

En el caso del hierro, a los 10 s el único compuesto detectado ha sido el Fe_2O_3 inicial. A los 40 s se ha observado la formación de hierro metal, lo que hace suponer un mecanismo de reducción, al igual que ocurre con el cobalto y el manganeso. Sin embargo, los puntos de fusión del hierro y del Fe_2O_3 son parecidos, lo que indica que el periodo de máxima emisión (figura 5) se produce por la exclusiva influencia del agotamiento progresivo del litio.

El paladio, que se encuentra inicialmente como elemento en la carga del electrodo, ha sido detectado como tal a los 20 s y a los 40 s. Por tanto, la explicación de su correspondiente curva (figura 9) debe encontrarse, de forma semejante al caso anterior, en la influencia del litio.

Las curvas de volatilización-excitación de los elementos calcio y magnesio, presentes en la carga del electrodo en forma de CaCO_3 y MgO , respectivamente, son más difíciles de explicar a causa de su escasa reproducibilidad. Los únicos compuestos detectados a diferentes tiempos han sido el CaO (originado por la descomposición del CaCO_3) y el MgO . Ambos óxidos tienen puntos de fusión muy elevados, por lo que, nuevamente, hemos de suponer que la causa de la forma de las correspondientes curvas (figuras 2 y 7) se encuentra en la influencia del litio.

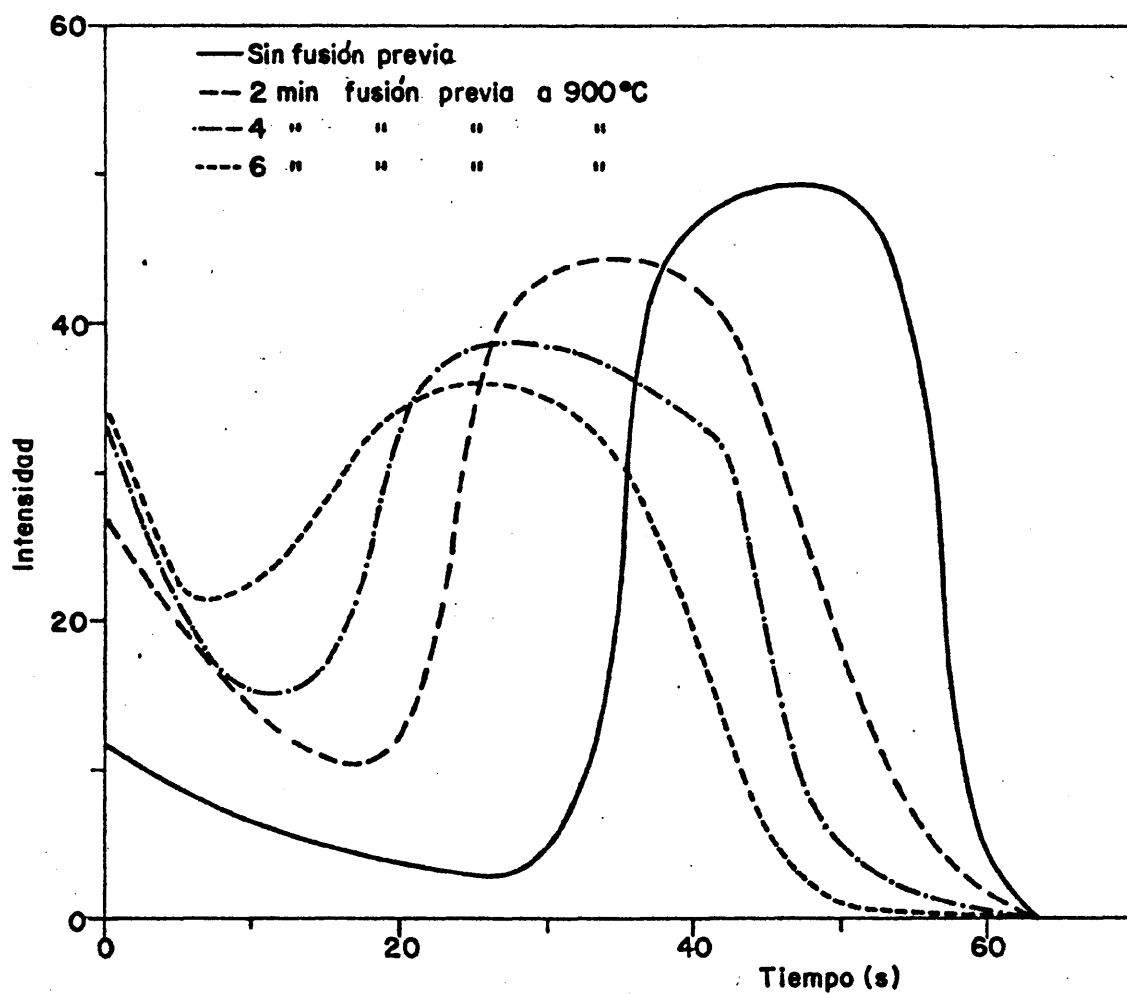


FIG. 35.- EFECTO DEL TIEMPO DE FUSION PREVIA SOBRE LAS CURVAS DE VOLATILIZACION-EXCITACION DEL ALUMINIO, CON LA MEZCLA REGULADORA Li_2CO_3 :GRAFITO (1:1).

El punto de fusión del Li_2CO_3 es 723°C ; la disociación comienza hacia los 700°C y se completa a los 1300°C . La sublimación del Li_2O comienza antes de los 1000°C . Este conjunto de procesos, que tiene lugar en el electrodo, contribuye significativamente a que se retrase la volatilización de los compuestos más refractarios. El hecho se ha comprobado obteniendo las curvas de volatilización-excitación del aluminio correspondientes a tres mezclas de Al_2O_3 con Li_2CO_3 en la proporción 1:20, que han sido calcinadas a 900°C durante 2,4 y 6 minutos, respectivamente, antes de adicionar grafito conductor en la misma proporción que el Li_2CO_3 . En la figura 35 se representan las curvas obtenidas, junto con la correspondiente a la carga del electrodo no sometida a calcinación. Como puede observarse, el periodo de menor emisión disminuye a medida que aumenta el tiempo de fusión previa, acercándose los máximos al origen.

4.2.3. Estudio de la eficiencia de emisión de la línea Na I 3302,37.

Según se ha indicado en 3.1., para evaluar la eficiencia de las diferentes mezclas reguladoras se han utilizado tres matrices alcalino-alcalinotérreas, denominadas interferentes, cuya composición ha sido detallada en ese mismo apartado. Con el fin de estudiar su efecto sobre el agotamiento de la carga del ánodo, se han obtenido 50 veces las curvas de variación de tensión corres

pondientes a la excitación de las mezclas mencionadas en 3.1.3., habiéndose deducido que en presencia de dichas matrices se produce un retraso de 4 s, por término medio, en el cambio al régimen de electrodos sin carga. Sin embargo, integrando las áreas de las curvas de volatilización-excitación de algunos elementos representativos -Ca, Fe, Mg, Mn, Na y Ti- durante los tiempos indicados en la tabla 5, no se han observado diferencias que no puedan ser explicadas estadísticamente, excepto en el caso del sodio.

En este trabajo hemos supuesto que los elementos de bajo potencial de ionización, constituyentes de las referidas matrices, pueden influir sobre las intensidades de las líneas analíticas, y sobre el propio regulador espectroquímico, mediante dos clases de mecanismos:

a) Actuando sobre el proceso de volatilización, haciendo que las curvas intensidad-tiempo se desplacen con respecto a este último. El hecho puede ser causa de importantes errores cuando los periodos de combustión e integración se seleccionan teniendo como única referencia las curvas correspondientes a matrices que no contienen dichos elementos. Estos pueden ejercer diferente influencia, según la volatilidad del compuesto del que forman parte y la temperatura del electrodo.

b) Afectando al proceso de excitación, haciendo variar el grado de ionización (β_1) y el factor exponencial de Boltzmann. Las ecuaciones [10] y [11], correspondientes a líneas de átomo neutro y de átomo ionizado,

respectivamente, permiten evaluar esta influencia.

Considerando las limitaciones inherentes al arco de corriente continua como fuente de excitación, las diferencias entre las intensidades halladas en presencia y en ausencia de las matrices alcalino-alcalinotérreas para la mezcla reguladora Li_2CO_3 : grafito (1:1) son, en general, aceptables (tabla 6). Sin embargo, la influencia sobre el sodio es de cierta importancia y requiere un estudio de su origen.

En primer lugar, se ha procedido a confirmar la magnitud de esta desviación. El valor indicado en dicha tabla (+ 19,8) es la media ponderada de sesenta resultados obtenidos en cuatro experiencias independientes.

Con objeto de observar un posible desplazamiento de la curva de volatilización-excitación del sodio producido por acción de la matriz interferente C, se han obtenido diez veces los correspondientes registros con y sin dicha matriz. Como conclusión se ha comprobado que las fluctuaciones observadas no tienen otro significado que el puramente estadístico, quedando descartado un mecanismo del tipo a). La volatilización del sodio tiene lugar durante los primeros 15 ± 1 s (figura 11). Integrando las áreas de las citadas curvas, según se ha indicado anteriormente, se ha confirmado de nuevo el sentido positivo de la influencia, cuya explicación debería encontrarse en un mecanismo del tipo b).

Para estudiar este mecanismo, se ha medido la temperatura y la presión electrónica del plasma en el intervalo

0-10 s, (durante el cual tiene lugar la volatilización-excitación de la mayor parte de dicho elemento) en presencia y en ausencia de la matriz alcalino-alcalinotérrea C. Los espectrogramas utilizados para estas medidas se han obtenido conjuntamente, con el fin de reducir al mínimo las variaciones propias de la fuente de excitación y de la emulsión fotográfica. Estimamos que sólo en estas condiciones era posible deducir la existencia de variaciones significativas de la temperatura que fuesen realmente válidas en el estudio del proceso de excitación del sodio. Análogas consideraciones se han aplicado al cálculo de la presión electrónica. En la tabla 34 se resumen los resultados obtenidos a partir de 15 espectrogramas de cada mezcla.

TABLA 34

Influencia de la matriz alcalina C sobre los parámetros del plasma, en presencia de la mezcla reguladora Li_2CO_3 : grafito (1:1)

Carga	Temperatura (K)	Presión electrónica (atm)
Li_2CO_3 :grafito (1:1)	6051	$9,7 \cdot 10^{-3}$
Matriz interferente C: Li_2CO_3 :grafito (1:20:19)	5972	$13,0 \cdot 10^{-3}$

Las especies termométrica y manométrica, cinc y magnesio, respectivamente, se han adicionado a la carga del ánodo, manteniendo las concentraciones empleadas en

el estudio de la mezcla reguladora, así como los pares de líneas: Zn 3075,90/Zn 3072,06, Zn 3075,90/Zn 3282,33 y Mg 2795,53/Mg 2852,13.

De la tabla 34 se deduce que la referida matriz hace que la temperatura del plasma disminuya 79 K, y que la presión electrónica experimente un incremento de $3,3 \cdot 10^{-3}$ atm. Ambas variaciones dan lugar a una disminución del grado de ionización del sodio, según se infiere de la ecuación [17].

Utilizando como base de cálculo los valores medios de la temperatura y de la presión electrónica obtenidos en el estudio de la mezcla Li_2CO_3 :grafito (1:1) en el intervalo 0-10 s, y aplicando las diferencias deducidas de la tabla 34, tendremos, para la mezcla matriz interferente C : Li_2CO_3 : grafito (1:20:19):

$$\log \frac{\beta_i}{1-\beta_i} = -\log 11,4 \cdot 10^{-3} + 5/2 \log 5894 - \frac{5040}{5894} \quad 5,51-6,18$$

de donde $\beta_i = 0,75$, que comparado con el valor hallado con la mezcla reguladora pura ($\beta_i = 0,83$) demuestra que la adición de un 2,5% de compuestos alcalinos se traduce en una disminución apreciable del grado de ionización del sodio. Los valores del término de corrección δ , utilizados para calcular el potencial de ionización aparente (\bar{V}_i), han sido deducidos de la figura 33.

Una vez estudiados los efectos sobre la temperatura y presión electrónica del plasma y sobre el grado de ionización del sodio, se ha investigado la influencia de

estas magnitudes sobre la línea analítica Na I 3302,37. A partir de la ecuación para las líneas de átomo neutro [21], se ha calculado la relación I_a/I_b expresada por la ecuación [22], donde I_a e I_b representan, respectivamente, en este caso, las intensidades de dicha línea en ausencia y en presencia de la citada matriz C. En esta ecuación la única simplificación matemáticamente incorrecta es la eliminación de la función de partición Z_{at} , que en el caso que nos ocupa experimenta una variación aproximada del 3% para un cambio de 1000 K en la temperatura del plasma (53).

Introduciendo los valores del grado de ionización, de la temperatura y del potencial de excitación en la ecuación [22], tendremos

$$\left(\frac{I_a}{I_b}\right)_t = \frac{0,17 \cdot 10^{-0,83} \cdot 10^{-(5040/5973) 3,75}}{0,25 \cdot 10^{-0,75} \cdot 10^{-(5040/5894) 3,75}} = 0,62$$

que podemos expresar en la forma

$$\left(\frac{I_b - I_a}{I_a}\right)_t 100 = 62,2\%$$

Por tanto, según el cálculo teórico, la intensidad de la línea Na I 3302,37 debería aumentar un 62% en el intervalo 0-10 s al adicionar la matriz C.

En el desarrollo de este trabajo solamente hemos considerado intervalos de tiempo de diez segundos; periodos menores proporcionarían datos menos representativos

y de escasa fiabilidad. Por otra parte, la permanencia en el arco del elemento objeto de estudio durante todo el tiempo considerado es fundamental para obtener conclusiones válidas con la ecuación [22]. Por estas razones hemos omitido el estudio de la influencia de la referida matriz sobre el sodio después de los primeros diez segundos. En cualquier caso, la influencia del intervalo 10-15 s sobre el cambio de la intensidad de dicha línea debe ser mucho menor, ya que la parte fundamental de la curva de volatilización-excitación del sodio (figura 11) está comprendida en los primeros diez segundos y, por otra parte, el potasio se volatiliza rápidamente. Estimamos que este elemento es el principal responsable de la disminución de la temperatura y del aumento de la presión electrónica, a causa de su extraordinariamente bajo potencial de ionización (4,32 V).

Según se ha indicado anteriormente, el incremento calculado de forma empírica es 19,8%:

$$\left(\frac{I_b - I_a}{I_a} \right)_e 100 = 19,8$$

de donde $(I_a/I_b)_e = 0,83$.

Aunque, como se ha visto, existen algunas limitaciones que podrían dificultar la comparación absoluta de las relaciones $(I_a/I_b)_t$ e $(I_a/I_b)_e$, la gran diferencia entre ambas no parece ser debida a las simplificaciones

efectuadas y a los errores inherentes a la medida de T , p_e y β_i . Estimamos que la explicación de esta diferencia se encuentra en el proceso de transporte discutido en 4.1.11.

En la ecuación [21] se incluye el factor $10^{-\beta_i}$, que está relacionado con la velocidad axial del vapor de sodio en el arco y, por tanto, con su tiempo de residencia. Sin embargo, según se ha indicado anteriormente, se desprecia la estructura radial de la fuente, sin tener en cuenta que la concentración absoluta de un elemento en el plasma es inversamente proporcional al coeficiente de difusión radial D_x . La difusión del sodio hacia capas externas, más frías, puede ser distinta en presencia de la matriz estudiada variando uno de los componentes más complejos del proceso de transporte. Las posibles diferencias de la difusión hacia el interior del ánodo deben tener una influencia despreciable.

Hechas estas consideraciones, podemos aplicar la expresión [24]. Por tanto, el valor de τ_a/τ_b es 1,34, lo que, independientemente de la relación $10^{-(\beta_i)_a}/10^{-(\beta_i)_b}$ supone una mejor eficiencia relativa en ausencia de la matriz alcalino-alcalinotérrica.

En resumen, puede decirse que la adición de la matriz C produce una disminución de la temperatura del plasma y un aumento de su presión electrónica. Ambas variaciones se traducen en una disminución del grado de

ionización del sodio y, por tanto, en un incremento de su población atómica, lo que explica la mayor intensidad de la línea Na 3302,37.

Por otra parte, el valor teórico calculado para la relación de intensidades I_a/I_b es menor que el obtenido empíricamente. Este hecho hay que atribuirlo a una mejor eficiencia de emisión, relacionada con el proceso de transporte, en ausencia de la matriz alcalina. En consecuencia, el parámetro $\psi = f(10^{\beta_i})$, propuesto por de Galan (34) y considerado inicialmente en nuestro estudio como único factor de este proceso, resulta incompleto.

Atendiendo a las características del espectrómetro de lectura directa utilizado, cuya dispersión recíproca es 6,95 Å/mm en el primer orden, se ha deducido que la línea Pd 3302,13 interfiere parcialmente con la Na 3302,37, la cual se recibe en el correspondiente tubo fotomultiplicador a través de una rendija secundaria de 75 µm de anchura. Sin embargo, se ha comprobado que esta interferencia no afecta significativamente a la intensidad de la línea analítica del sodio, habida cuenta de la pequeña concentración de paladio y de su más lenta volatilización con respecto al primer elemento. Por otra parte, el estudio espectrográfico realizado para conocer la influencia de las matrices alcalinas sobre la intensidad de la línea Pd 3302,13 ha demostrado que ésta no varía apreciablemente, en presencia de las mezclas reguladoras consideradas en esta memoria.

4.3. Estudio de la mezcla reguladora SrCO_3 : grafito.

4.3.1. Mecanismo de volatilización-excitación.

El SrCO_3 es otro de los reguladores espectroquímicos utilizado en algunos métodos de análisis espectrográfico (54) (55). En nuestro caso hemos pretendido, además, estudiar el mecanismo de volatilización-excitación de la mezcla SrCO_3 : grafito (1:1) para explicar sus propiedades reguladoras.

El empleo de esta mezcla permite la corrección de los efectos de matriz hasta un nivel medio similar al conseguido con la de Li_2CO_3 : grafito (1:1), según se deduce de la tabla 6. En principio, este hecho tendría su explicación en la pequeña diferencia entre los potenciales de ionización de los elementos Li y Sr (5,39 y 5,69 V, respectivamente), si bien la volatilización del SrO debería producirse con mayor dificultad que la del Li_2O , atendiendo a las características de ambos óxidos: la presión de vapor del SrO varía entre $3,7 \cdot 10^{-2}$ y 2,1 torr en el intervalo de temperatura 2100-2400 K, mientras que el Li_2O comienza a sublimar antes de los 1000°C , según se ha indicado en 4.2.1.1.

Por otra parte, se ha comprobado que aunque a las altas temperaturas que existen en el plasma la mayoría de los enlaces se rompen y las moléculas se escinden en átomos libres, algunos elementos capaces de formar

compuestos diatómicos con el oxígeno se encuentran parcialmente en forma molecular; tal es el caso del SrO (56). Este hecho podría contribuir a explicar la menor concentración electrónica del plasma deducida con SrCO_3 como regulador.

4.3.1.1. Curva de volatilización-excitación del estroncio y variación de la tensión entre los electrodos.

Aunque durante el desarrollo del método analítico se ha empleado sin dificultades la línea Sr I 2931,83, única disponible en los programas de trabajo del cuantómetro utilizado, para el estudio de algunos procesos, especialmente el de difusión, la intensidad del fondo no resulta favorable, por lo que se ha seleccionado otra de análoga naturaleza e intensidad (Sr I 3301,73) situada en una zona de menor fondo espectral. Las medidas de las correspondientes intensidades se han realizado utilizando las rendijas receptoras relativas a las líneas Na 3302,37 y Cu 3247,54, respectivamente. Para ello, se ha desplazado el bloque de rendijas, de forma análoga a la indicada en el caso del litio.

En la figura 36 (a) se representa la curva media de volatilización-excitación del estroncio obtenida con la segunda de las líneas citadas. La desviación típica del área de esta curva es $\pm 11\%$. Como puede observarse, el proceso tiene lugar desde el momento en que se inicia

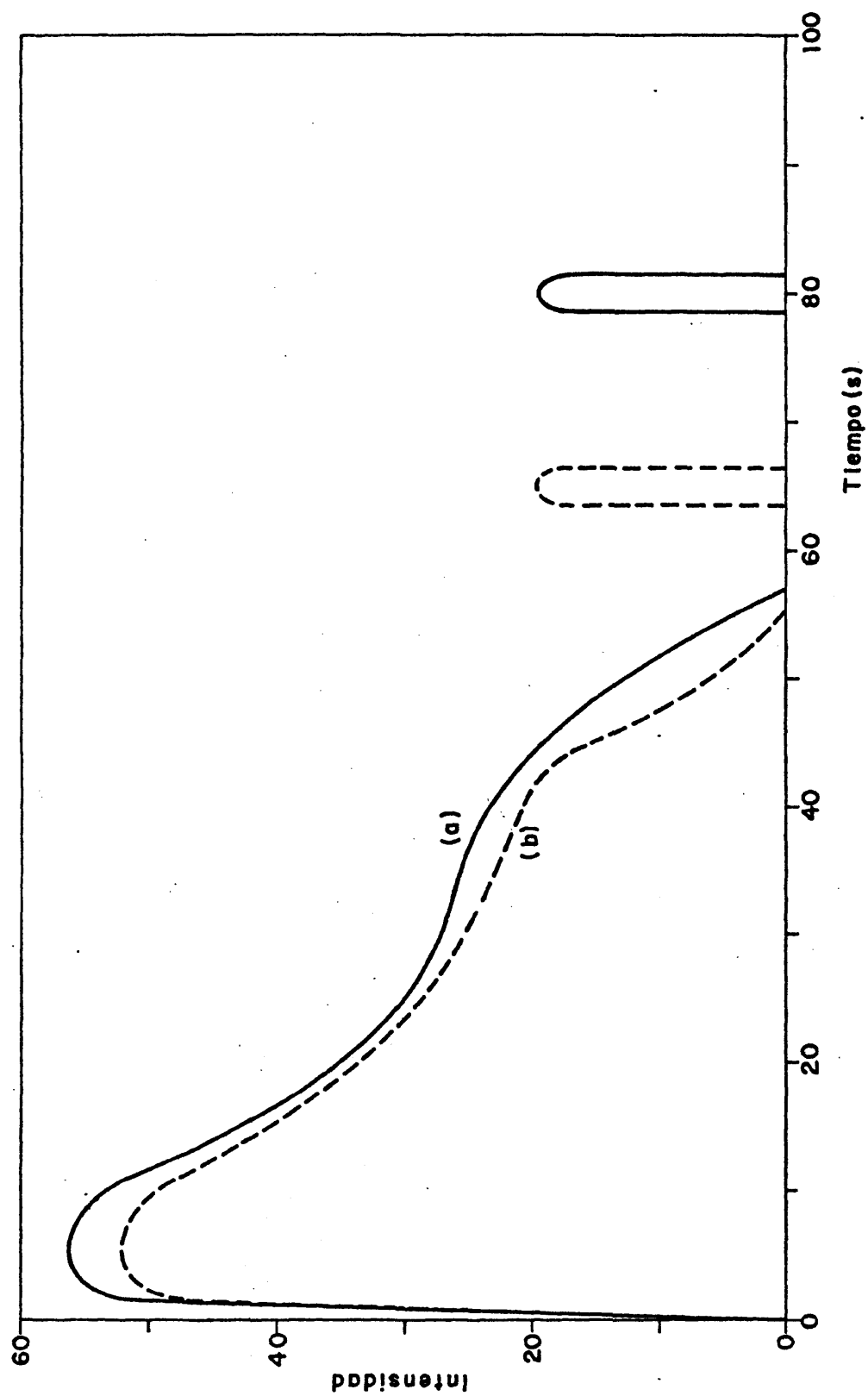


FIG. 36.- CURVAS DE VOLATILIZACION-EXCITACION DEL ESTRONCIO EN LA MEZCLA REGULADORA SrCO_3 :GRAFITO (1:1); (a) CATODO NORMAL, (b) CATODO RELLENO.

la descarga. El arco es más inestable que en presencia de Li_2CO_3 y bastante ruidoso, especialmente durante los primeros segundos. El régimen de mayor estabilidad se consigue, por término medio, entre 4 ± 1 s y 43 ± 5 s, según se deduce de las observaciones directas y de la curva media de variación de la tensión entre los electrodos (figura 37a). El fin de la emisión principal de este elemento se produce hacia los 57 ± 7 s; este valor no difiere significativamente del obtenido a partir de las curvas de variación de tensión (55 ± 5 s). Se han observado emisiones esporádicas e irregulares del estroncio, que tienen lugar hacia los 80 ± 15 s, y que se deben a la volatilización de la fracción difundida en zonas muy profundas del ánodo.

Los porcentajes de estroncio volatilizado se han estimado excitando conjuntos de 15 electrodos durante tiempos comprendidos entre 10 y 90 s. En la figura 38 se representa la curva de volatilización-excitación integrada deducida con estos datos. Según se infiere de esta curva, la volatilización de la fracción más importante de dicho elemento tiene lugar en los primeros 30 s, al igual que en el caso del litio; sin embargo, el tiempo requerido para la emisión de la intensidad total es mayor. A este hecho contribuye la escasa reproducibilidad del proceso durante el periodo final, indicada anteriormente.

En la citada figura 37(a) se representa una de las curvas de variación de la diferencia de potencial entre los electrodos registradas simultáneamente con las de

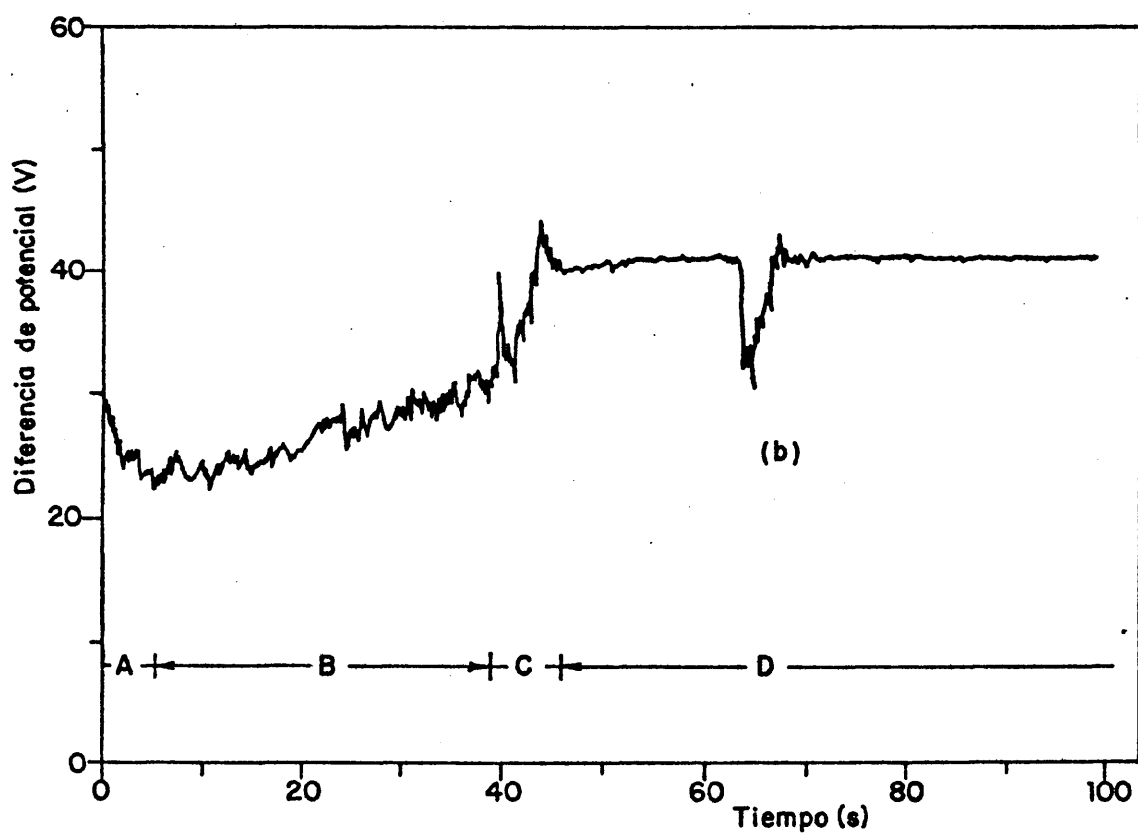
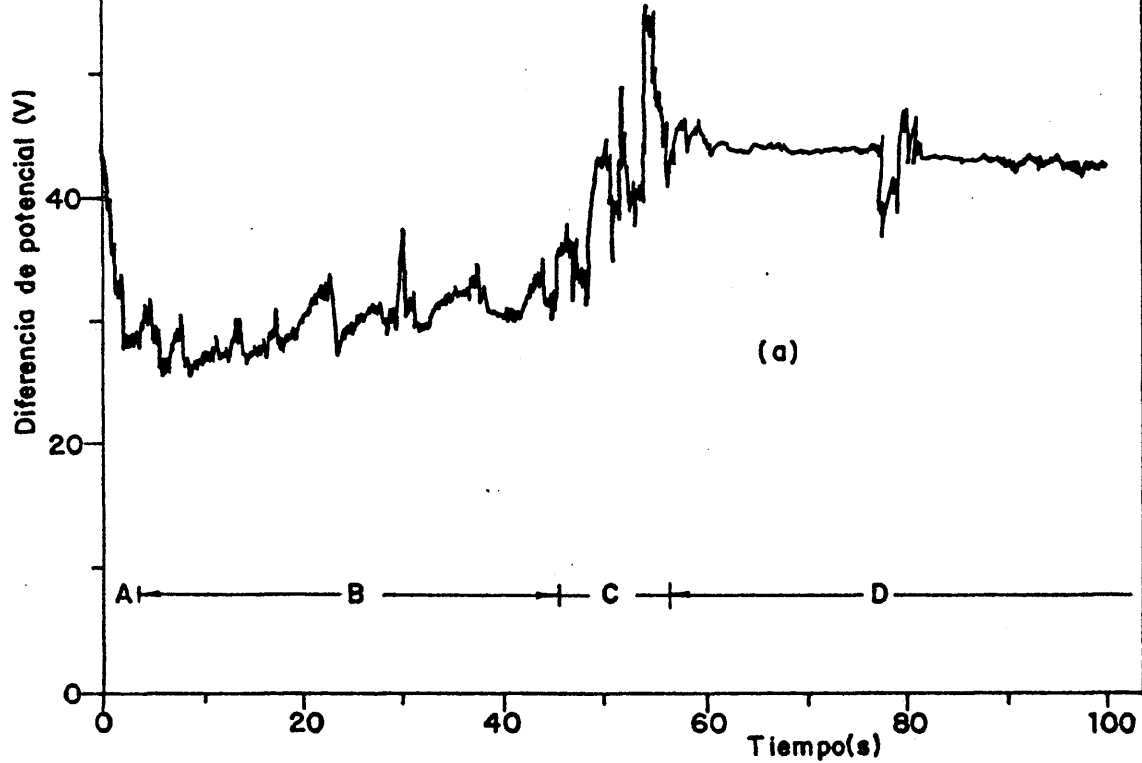


FIG. 37.- VARIACION DE LA DIFERENCIA DE POTENCIAL ENTRE LOS ELECTRODOS EN FUNCION DEL TIEMPO, CON LA MEZCLA REGULADORA SrCO_3 :GRAFITO (1:1); (a) CATODO NORMAL, (b) CATODO RELLENO.

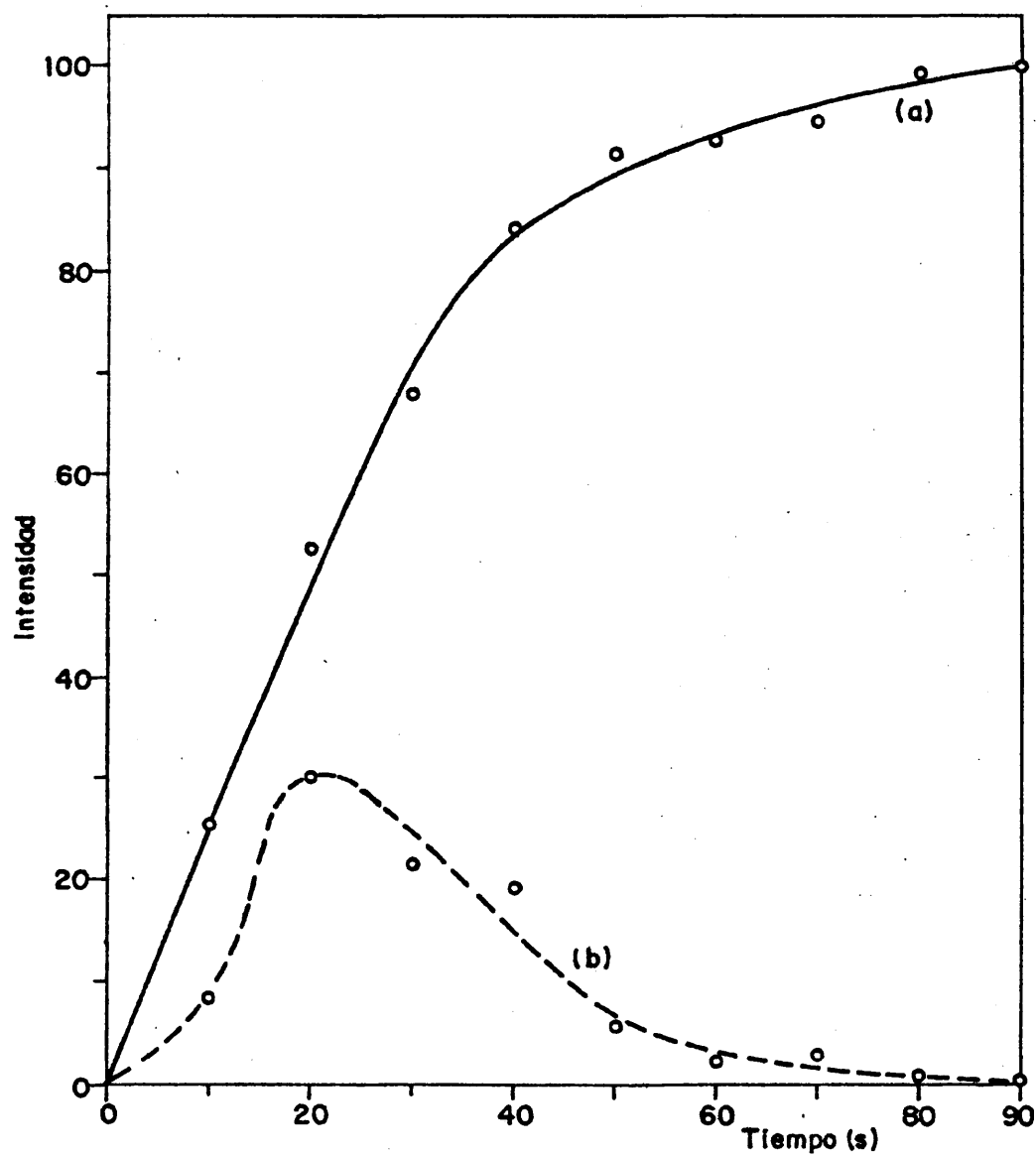


FIG. 38.- CURVAS DE VOLATILIZACION-EXCITACION INTEGRADA (a) Y DE DIFUSION (b) DEL ESTRONCIO, CON LA MEZCLA REGULADORA SrCO_3 :GRAFITO (1:1).

volatilización-excitación. En los aspectos fundamentales esta curva es representativa, con suficiente aproximación, de la media de las doce obtenidas. Al igual que con la mezcla reguladora Li_2CO_3 : grafito, cabe distinguir cuatro regiones:

A) De establecimiento del régimen de la descarga, cuya duración es de unos 4 s. La tensión inicial disminuye hasta 26 V, aproximadamente. La intensidad de la corriente es de 10,7 A.

B) De estabilidad. La tensión crece muy lentamente hasta un valor de unos 32 V que se alcanza a los 43 ± 5 s. Es el periodo en el que el arco presenta un carácter menos errático.

C) De aumento rápido de la tensión. Caracterizado por la creciente inestabilidad del arco, cuya geometría se va distorsionando de tal forma que el plasma llega a envolver casi en su totalidad el ánodo o el cátodo, alternativamente. Este hecho se produce inmediatamente antes de establecerse el régimen representado por la región D. La tensión llega a valer 54 ± 6 V, a los 55 ± 5 s. Así pues, la variación de tensión en este periodo es de 1,8 V/s, aproximadamente, frente a unos 0,15 V/s en el anterior. La intensidad de corriente es 9,8 A.

D) De régimen del grafito. La diferencia de potencial disminuye rápidamente y se estabiliza en unos 42 V, si bien se producen variaciones coincidentes con la salida

esporádica de la fracción del estroncio difundida en zonas profundas del ánodo. En esos instantes la tensión fluctúa hasta que, nuevamente, se establece el régimen de electrodos sin carga. El hecho tiene lugar, por término medio, a los 80 ± 15 s, según se ha indicado anteriormente.

4.3.1.2. Velocidad de agotamiento de la carga.

Para evaluar el agotamiento de la carga del ánodo durante los primeros 50 s, se ha seguido el procedimiento ya conocido, descrito en 4.1.6. Los resultados obtenidos vienen dados en la tabla 35. Al igual que en el caso del Li_2CO_3 , dicho agotamiento se produce a velocidad moderada, una vez transcurridos los primeros diez segundos.

TABLA 35

Agotamiento de la carga SrCO_3 : grafito (1:1)

Intervalo de tiempo (s)	Velocidad de agotamiento (mg/s)
0 - 10	0,39
10 - 20	0,21
20 - 30	0,10
30 - 40	0,07
40 - 50	0,09

En las condiciones instrumentales citadas en el apartado 4.1.8., se han obtenido los diagramas de difracción de rayos X de las cargas SrCO_3 : grafito (1:1) excitadas previamente durante 20, 30 y 40 s. En ningún caso se ha detectado la presencia de algún compuesto diferente a los iniciales. Aunque la descomposición del SrCO_3 origina SrO , este óxido, en contacto con el CO_2 atmosférico se transforma nuevamente en SrCO_3 , lo que impide su identificación.

4.3.1.3. Difusión del estroncio.

La difusión del estroncio hacia el interior del ánodo ofrece un aspecto más espectacular que la del litio. Dicho electrodo llega a recubrirse de una capa de color blanco hacia los 40 s, la cual sólo desaparece totalmente después de la última caída de tensión que se indica en la figura 37.

Para evaluar la magnitud del proceso con el tiempo, se ha empleado el segundo procedimiento descrito en 4.2.1.3., que permite obtener directamente los valores de I_d . Estos valores vienen dados en la tabla 36 junto con los de I_v .

En la figura 38 se representan las intensidades de difusión (b) y las correspondientes a la fracción de estroncio volatilizado (a), convenientemente normalizadas para facilitar su comparación; a este fin se ha utilizado como base de cálculo la intensidad total (I_i) de la línea

Sr 3301,73, a la que se ha asignado el valor 100. La medida del fondo espectral se ha efectuado a 3246,9 Å, empleando el canal de la línea Cu 3247,54, según se ha indicado anteriormente. Como puede observarse, la difusión más intensa se presenta hacia los 20 s y representa, aproximadamente, un 30% de la intensidad total emitida, siendo superior a la deducida en el caso del litio.

TABLA 36

Intensidades de la línea Sr I 3301,73 correspondientes a las fracciones volatilizada (I_v) y difundida (I_d), y tiempos de volatilización

t_v (s)	I_v	I_d	t_d (s)
10	36,8	12,1	11
20	76,3	43,6	25
30	98,6	30,8	23
40	122,2	27,9	22
50	133,2	8,3	9
60	134,6	3,5	-
70	137,2	4,3	-
80	143,8	1,2	-
90	145,1	0,3	-

Para esclarecer la influencia del estroncio difundido sobre la inestabilidad del arco, se ha registrado la caída de tensión en éste durante la excitación de los conjuntos de diez electrodos que se han empleado para la medida de I_d . De los registros obtenidos se deducen los siguientes hechos:

a) La mínima diferencia de potencial (28 V) corresponde a los electrodos utilizados para medir la difusión a los 20 s, que es la de mayor intensidad. La máxima diferencia de potencial se obtiene en los momentos finales del agotamiento del estroncio.

b) El tiempo necesario para alcanzar el régimen del grafito (t_d) aumenta con el valor de I_d , según se indica en la tabla 36. Recordemos aquí que estos tiempos medios son los que requiere el elemento difundido para su completa volatilización. A partir de los 60 s la magnitud del proceso es menor, siendo poco fiables los correspondientes valores de t_d .

c) Los registros obtenidos durante las medidas de I_d , en especial los correspondientes a 20, 30 y 40 s, muestran las zonas de aumento rápido de la tensión y de régimen del grafito de la figura 37.

De todo ello, y teniendo en cuenta las experiencias descritas en el apartado 4.3.1.1., cabe deducir una clara influencia de la volatilización del estroncio difundido sobre la inestabilidad del arco.

4.3.1.4. Medida de los parámetros del plasma.

Antes de realizar las experiencias para medir la temperatura y la presión electrónica del plasma, se ha considerado necesario comprobar -al igual que en el caso

del Li_2CO_3 - la influencia del cátodo relleno sobre el proceso de volatilización-excitación del estroncio. Para ello, se han obtenido las curvas intensidad-tiempo de este elemento y de variación de la tensión entre los electrodos, que se representan en las figuras 36(b) y 37(b), respectivamente.

Como puede observarse, la forma de la curva de volatilización-excitación del estroncio no varía significativamente al sustituir el cátodo normal por el relleno; sin embargo, el área integrada disminuye un 13%, aproximadamente y la salida final de este elemento se adelanta unos 15 s.

Por otra parte, en la curva de variación de tensión se aprecian diferentes retrasos y modificaciones. Así, en la región primera (A), la tensión inicial disminuye hasta 23 V; en la segunda (B), aumenta hasta unos 30 V, que se alcanzan a los 38 ± 4 s; en la tercera (C), la diferencia de potencial máxima es de 43 ± 2 V, produciéndose el cambio al régimen del grafito a los 45 ± 3 s, si bien cabe destacar que una vez alcanzado este régimen continúa la emisión del estroncio durante unos diez segundos. Esta emisión, aunque débil, no se observa con cátodo normal. Por último la salida final, esporádica e irregular de este elemento se produce a los 65 ± 13 s.

Así pues, el cátodo relleno introduce algunas variaciones en el proceso de agotamiento del estroncio, que podrían afectar a la medida de los parámetros del plasma.

Por tanto, aunque hubiera sido deseable medir la temperatura y la presión electrónica en las mismas condiciones seleccionadas para el Li_2CO_3 , se ha considerado más conveniente introducir la especie termométrica y manométrica en la carga anódica (0,5% de hierro adicionado en forma de Fe_2O_3), al no existir, por otra parte, algunos de los impedimentos referidos en el caso del Li_2CO_3 . En la figura 39 se representan las intensidades de las líneas de los pares seleccionados ($\text{Fe } 3075,72/\text{Fe } 3222,07$, $\text{Fe } 2755,74/\text{Fe } 2735,48$ y $\text{Fe } 2746,48/\text{Fe } 2735,48$) al variar el tiempo de combustión. Como puede observarse, la forma en que se produce la volatilización-excitación del hierro, en presencia del estroncio, permite la medida de los citados parámetros durante los primeros 70 s. Para tiempos superiores el agotamiento de la carga es prácticamente total, siendo muy débiles las intensidades de las referidas líneas.

Con objeto de garantizar la validez de las comparaciones efectuadas entre diferentes mezclas reguladoras, hemos mantenido el criterio de emplear como temperatura y presión electrónica de referencia las calculadas con las especies cinc y magnesio, respectivamente, adicionadas a la carga del ánodo como ZnO y MgO , en las mismas concentraciones empleadas con la mezcla reguladora Li_2CO_3 : grafito.

Para calcular la temperatura de referencia en el intervalo 0-10 s, se han excitado 30 electrodos en las condiciones ya conocidas, obteniéndose cada espectrograma

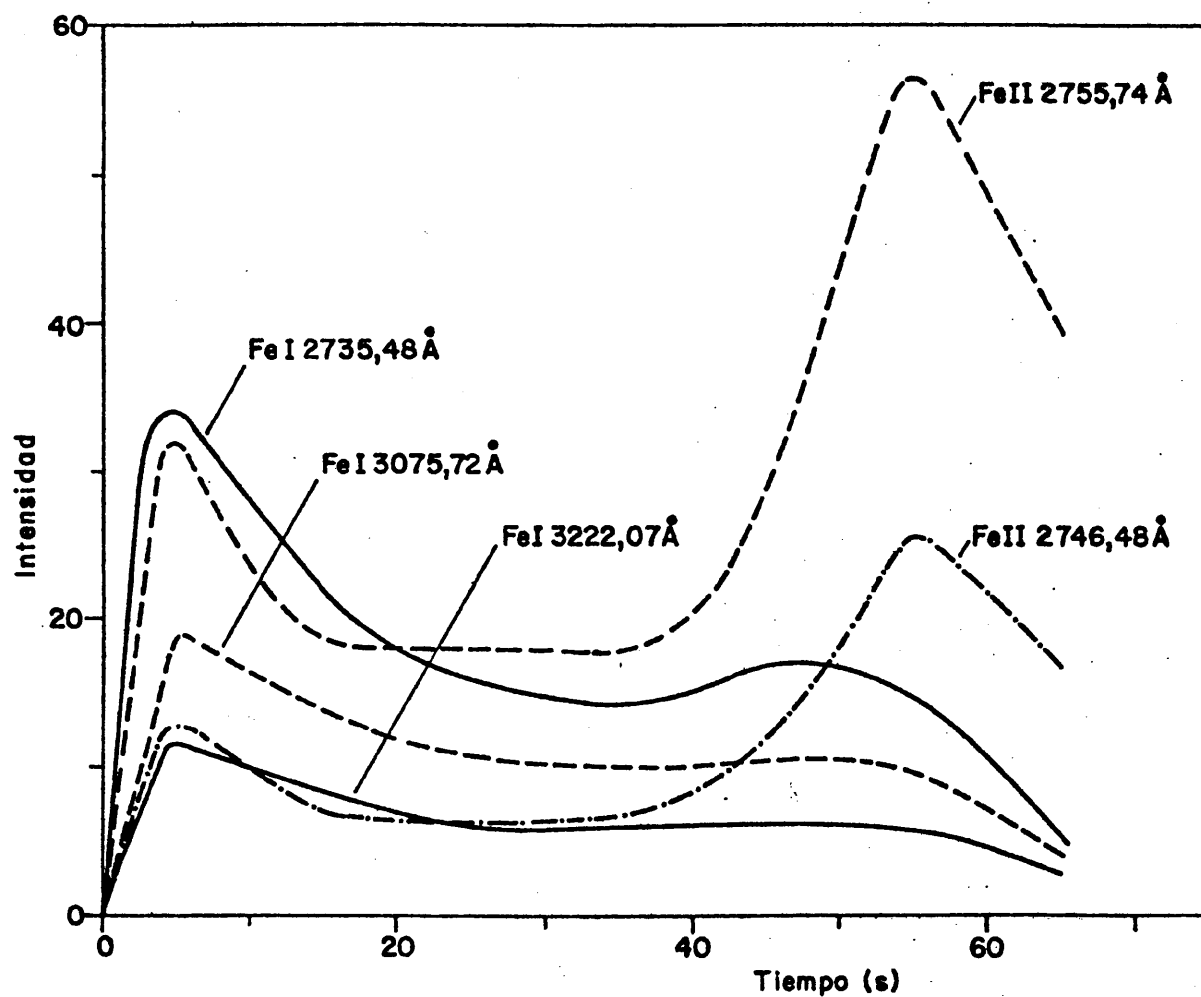


FIG. 39.- CURVAS DE VOLATILIZACION-EXCITACION DEL HIERRO, INTRODUCIDO EN EL ANODO, CON LA MEZCLA REGULADORA SrCO_3 :GRAFITO (1:1).

a través de un filtro de dos escalones, de transmisiones 50% y 100%. Aplicando la ecuación correspondiente al par Zn 3075,90/Zn 3072,06 [26] se ha deducido un valor medio de 6011 K. En el caso de la mezcla reguladora que nos ocupa, el empleo del par Zn 3075,90/Zn 3282,33 hubiera proporcionado resultados erróneos: se ha observado que el estroncio produce un aumento del fondo mayor que el litio, y la línea Zn 3282,33 se encuentra en una región espectral especialmente afectada por este hecho. Insistimos aquí en las grandes precauciones que requiere la medida de los parámetros del plasma.

Tomando como referencia la temperatura correspondiente al intervalo 0-10 s, puede deducirse la relación empírica entre los valores de gA para el par Fe 3222,07/Fe 3075,72. Al introducir el hierro en la carga anódica, hemos considerado más exacto calcular esta relación que utilizar la deducida con dicha especie en el cátodo. Por tanto, empleando la ecuación [4], se tiene:

$$6011 = \frac{5040 (6,246 - 4,988)}{\log \frac{(gA)_a}{(gA)_b} - \log \frac{3222,07}{3075,72} + \log \frac{I_{3075,72}}{I_{3222,07}}}$$

donde a y b corresponden a las líneas Fe 3222,07 y Fe 3075,72, respectivamente. Sustituyendo en esta ecuación el valor de la relación de intensidades -hallado mediante una serie de experiencias análogas a las descritas en el caso del Li_2CO_3 - se ha deducido:

$$(gA)_a / (gA)_b = 7,31$$

Este valor -promedio de 21 resultados- no se dife-
 rencia excesivamente del obtenido con la especie termomé-
 trica en el cátodo (6,16), habida cuenta de la gran dis-
 persión que ofrece la bibliografía para este tipo de cons-
 tantes. Por consiguiente, y teniendo en cuenta las con-
 sideraciones hechas en el apartado 4.1.9., la ecuación que
 hemos utilizado para el cálculo de la temperatura tiene
 como expresión

$$T = \frac{6340,32}{0,8436 + \log \frac{I_{3075,72}}{I_{3222,07}}}$$

En la tabla 37 vienen dadas las temperaturas me-
 dias del plasma en los diferentes intervalos de tiempo.
 Para calcular cada una de ellas se han utilizado 24 espec-
 trogramas obtenidos en tres experiencias independientes.

TABLA 37

Temperaturas del plasma correspondientes a la mezcla re-
 guladora SrCO_3 : grafito (1:1)

<u>Intervalo de tiempo (s)</u>	<u>Temperatura (K)</u>
0 - 10	6011
10 - 20	5895
20 - 30	5798
30 - 40	5787
40 - 50	5888
50 - 60	6067
60 - 70	6226

Como puede observarse, a partir de los 40 s, este parámetro varía de forma más regular en el caso del SrCO_3 que en el del Li_2CO_3 . A este hecho puede contribuir la relativamente lenta volatilización del estroncio difundido. Por otra parte, la variación máxima con el primero de estos reguladores es 439 K, y 887 K con el segundo.

El procedimiento seguido para medir la presión electrónica del plasma es equivalente al descrito al operar con el litio. Para calcular el valor de referencia, hemos seleccionado el intervalo 10-20 s, por ser el que proporciona intensidades de línea más adecuadas con el par Mg 2795,53/Mg 2852,13. La relación de intensidades media, obtenida a partir de 45 espectrogramas, vale 0,204, y la correspondiente presión electrónica, deducida a partir de la ecuación [28], es $2,5 \cdot 10^{-3}$ atm.

De los tres pares manométricos del hierro (Fe 2746,48/Fe 2735,48, Fe 2755,74/Fe 2735,48 y Fe 2746,48/Fe 2806,98), hemos considerado conveniente utilizar sólo los dos primeros, a causa de la pequeña intensidad de la línea Fe 2806,98 en los 21 espectrogramas obtenidos.

Sustituyendo en las ecuaciones [29] y [30] la presión electrónica de referencia, se han deducido los valores empíricos de la relación $(gA\nu)^+/(gA\nu)$ que se indican en la tabla 38.

TABLA 38

Valores empíricos de la relación $(gAV)^+/(gAV)$

<u>Par manométrico</u>	<u>$(gAV)^+/(gAV)$</u>
Fe II 2746,48/Fe I 2735,48	3,2
Fe II 2755,74/Fe I 2735,48	6,9

Como puede observarse, ambas relaciones difieren significativamente de las indicadas en la tabla 30 para el caso del litio. Probablemente este hecho se debe a diferencias en los procesos de volatilización y transporte del hierro y de excitación de las líneas de dichos pares, especialmente las Fe II 2746,48 y Fe II 2755,74, según se emplee uno u otro regulador y se introduzca la especie en el ánodo o en el cátodo.

Así pues, las ecuaciones empleadas para la medida de la presión electrónica con los dos pares del hierro seleccionados son, respectivamente:

$$\log p_e = -\log \frac{I_x^+}{I_x} - \frac{40390,56}{T} + 2,5 \log T - 5,680$$

donde I_x^+ representa la intensidad de la línea de átomo ionizado Fe 2746,48 e I_x la correspondiente a la de átomo neutro Fe 2735,48.

$$\log p_e = -\log \frac{I_x^+}{I_x} - \frac{39861,36}{T} + 2,5 \log T - 5,341$$

en la que I_x^+ representa la intensidad de la línea de ión Fe 2755,74 e I_x la de átomo Fe 2735,48.

En la tabla 39 se expresan los resultados obtenidos aplicando estas ecuaciones, junto con los respectivos valores de la relación I_x^+/I_x . Para cada medida se han utilizado 24 espectrogramas, procedentes de tres experiencias independientes. De la comparación de esta tabla con la 31, se infiere que la concordancia entre los valores de la presión electrónica hallados con los diferentes pares manométricos en cada intervalo de tiempo es análoga a la obtenida en el caso del litio. Por otra parte, la variación de este parámetro del plasma presenta las mismas características con ambos pares manométricos. En cuanto a la relación I_x^+/I_x , cabe destacar el incremento observado a partir del intervalo 50-60 s.

Para calcular la concentración electrónica se ha empleado la ecuación [20]. En la tabla 40 se relacionan los resultados deducidos, junto con los valores medios de la presión electrónica utilizados en dicha ecuación.

Sustituyendo los valores de la temperatura y de la presión electrónica del plasma en la ecuación [17], se ha calculado el grado de ionización del estroncio en los diferentes intervalos de tiempo. El potencial de ionización aparente de este elemento pasa de 5,44 a 5,49 V entre 5000 K y 6000 K, respectivamente; el término corrector δ se ha deducido de la figura 33. En la tabla 41 se relacionan los correspondientes resultados.

TABLA 39

Valores de la relación I_x^+/I_x y de la presión electrónica correspondientes a la mezcla reguladora SrCO_3 : grafito (1:1)

Intervalo de tiempo (s)	Fe II 2746,48/Fe I 2735,48		Fe II 2755,74/Fe I 2735,48	
	I_x^+/I_x	$Pe \cdot 10^3$ (atm)	I_x^+/I_x	$Pe \cdot 10^3$ (atm)
0 - 10	0,38	2,9	0,93	3,2
10 - 20	0,31	2,6	0,83	2,5
20 - 30	0,41	1,4	1,13	1,4
30 - 40	0,46	1,2	1,28	1,2
40 - 50	0,70	1,1	1,82	1,1
50 - 60	1,96	0,7	4,44	0,8
60 - 70	4,02	0,5	9,45	0,6

TABLA 40

Presiones y concentraciones electrónicas del plasma con la mezcla reguladora SrCO_3 : grafito (1:1)

<u>Intervalo de tiempo (s)</u>	<u>$p_e \cdot 10^3$ (atm)</u>	<u>$n_e \cdot 10^{-15}$ (cm⁻³)</u>
0 - 10	3,1	3,8
10 - 20	2,5	3,2
20 - 30	1,4	1,8
30 - 40	1,2	1,5
40 - 50	1,1	1,4
50 - 60	0,7	0,9
60 - 70	0,6	0,7

TABLA 41

Grado de ionización del estroncio con la mezcla reguladora SrCO_3 : grafito (1:1)

<u>Intervalo de tiempo (s)</u>	<u>β_i</u>
0 - 10	0,94
10 - 20	0,93
20 - 30	0,95
30 - 40	0,96
40 - 50	0,97
50 - 60	0,99
60 - 70	0,99

4.3.1.5. Discusión.

A partir de los estudios efectuados con la mezcla reguladora SrCO_3 : grafito (1:1), cabe deducir el siguiente mecanismo de volatilización-excitación.

En el intervalo 0-10 s se establece el equilibrio térmico del arco, más rápidamente que en el caso del litio, según se infiere de las curvas de variación de tensión. La velocidad de agotamiento de la carga es alta (0,39 mg/s), por las razones ya conocidas, aunque algo menor que en presencia del litio. La volatilización del estroncio es importante, según se deduce de la figura 38, emitiéndose el 25% de la intensidad total de la línea Sr 3301,73, aproximadamente. En este intervalo la magnitud del fenómeno de difusión es similar a la observada para el litio. La temperatura del plasma es 6011 K y su concentración electrónica $3,8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, es decir, menor que con dicho elemento.

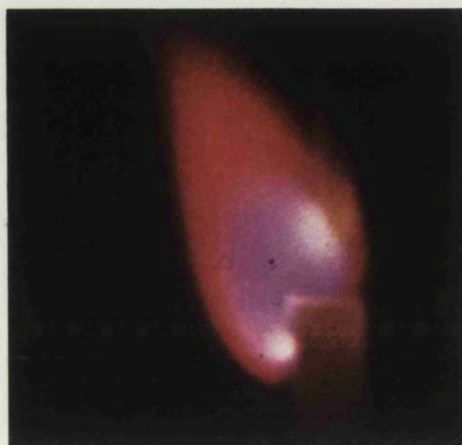
Durante el periodo 10-40 s se obtiene el régimen de mayor estabilidad del arco (figura 40a). La diferencia de potencial entre los electrodos experimenta un incremento moderado, pero las fluctuaciones son mayores que en el caso del litio. La temperatura del plasma disminuye hasta un valor de 5787 K, como corresponde a la variación de la concentración del estroncio en el plasma. Este elemento, de potencial de ionización relativamente bajo, emite más del 80% de la intensidad total de la citada línea durante los primeros 40 s; la fracción volatilizada debe ser similar, de acuerdo con lo indicado en 4.1.4. Dicha disminución de la temperatura se debe a que el arco puede mantener su conductividad a un régimen energético menor; posteriormente, en el intervalo 40-60 s, al

decrecer la concentración del estroncio, la presión electrónica es insuficiente y ha de aumentar la temperatura. Como puede deducirse de la comparación entre los valores de los parámetros del plasma y la figura 36 (a), los cambios no son inmediatos sino que, por el contrario, existe una inercia en el arco de corriente continua, que ha sido observada también en otros estudios de esta memoria (véase 4.2.1.). El proceso de difusión hacia el interior del ánodo alcanza su máxima intensidad hacia los 20 s; en conjunto, la magnitud de este proceso es de mayor importancia que la deducida para el litio. Por último, la velocidad de agotamiento de la carga anódica disminuye también de forma continua hasta 0,07 mg/s.

En el intervalo 40-60 s tienen lugar cambios en el arco, como consecuencia del progresivo agotamiento del estroncio en la carga del electrodo. La inestabilidad va en aumento, según se deduce de la figura 37(a) y de las observaciones directas, manteniéndose la conductividad a expensas del estroncio que se encuentra en el interior del ánodo, (figura 40 b y c), el cual se libera con mayor lentitud que el litio en condiciones análogas (nuevamente se pone de manifiesto la influencia del proceso de volatilización del elemento difundido sobre la inestabilidad del arco). La concentración electrónica continúa disminuyendo muy lentamente y la temperatura crece unos 280 K para tratar de compensar este hecho. La velocidad de agotamiento de la carga decrece hasta un valor medio de 0,08 mg/s, contribuyendo a ello la referida volatilización del estroncio difundido.



(a). *Periodo estable*



(b). *Volatilización del estroncio difundido*



(c). *Volatilización del estroncio difundido*



(d). *Régimen de electrodos sin carga*

FIG. 40.—EVOLUCION DEL PROCESO DE VOLATILIZACION-EXCITACION DE LA MEZCLA REGULADORA SrCO_3 : GRAFITO (1 : 1)

El paso al régimen de electrodos sin carga, hacia los 60 s, (figura 40d), no es tan brusco como se ha observado con la mezcla reguladora Li_2CO_3 : grafito; incluso puede decirse que la presencia del estroncio en zonas profundas del ánodo hace que dicho régimen no se alcance de manera absoluta en el tiempo medio que indica la figura 37(a), ya que posteriormente se producen emisiones irregulares de este elemento, prolongando su agotamiento total hasta los 90 s, aproximadamente, según ilustra la figura 38. La temperatura aumenta a 6226 K por las razones ya conocidas; ante la imposibilidad de medir los parámetros del plasma para tiempos de excitación superiores a 70 s, hemos supuesto que ésta debe alcanzar un valor máximo de unos 6500 K, según se ha deducido para los intervalos de excitación finales en 4.2.1.4., una vez agotado el litio.

En resumen, puede afirmarse que la mezcla reguladora SrCO_3 : grafito (1:1) presenta un mecanismo de volatilización-excitación no muy diferente del estudiado para el caso de la Li_2CO_3 : grafito (1:1). Los primeros 40 s están controlados por la presencia de elevadas concentraciones de estroncio en el plasma, con valores medios para la temperatura y la concentración electrónica de 5873 K y $2,6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, respectivamente, frente a 5780 K y $8,4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ obtenidos con el litio. Para tiempos superiores (40-70 s) el control del arco se realiza, fundamentalmente, gracias al estroncio difundido, creciendo la inestabilidad y el carácter errático del arco (figura 40) hasta el total agotamiento de este elemento; la concentración electrónica disminuye hasta $0,7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ y la

temperatura aumenta a 6226 K. Es evidente que las especies químicas presentes en la carga del ánodo se volatilizarán y excitarán en condiciones distintas en este periodo final.

Según se ha indicado anteriormente, la mezcla reguladora SrCO_3 : grafito (1:1) proporciona menos estabilidad al arco que la Li_2CO_3 : grafito (1:1). Este hecho se traduce en una reproducibilidad menos satisfactoria del proceso de volatilización-excitación, que se ha comprobado en los diferentes estudios realizados con la primera de estas mezclas. Por este motivo, antes de tratar de explicar algunas de las diferencias relacionadas en la tabla 6 para el SrCO_3 , se ha realizado un tratamiento estadístico de los datos para los elementos que presentan mayores desviaciones (Mg, Mn y P). La comparación de las medidas aritméticas de las intensidades halladas en ausencia y en presencia de la matriz interferente A se ha realizado mediante la prueba "t" de Student. Los resultados obtenidos indican que, al nivel de probabilidad del 95%, dichas intensidades son estadísticamente equivalentes.

4.3.2. Influencia sobre las curvas intensidad-tiempo de los elementos mayores constituyentes y de los patrones internos. Identificación de productos de reacción.

Las curvas de volatilización-excitación obtenidas con la mezcla reguladora SrCO_3 : grafito (1:1) permiten

observar tres tipos de perfiles (figuras 1 a 12). El primero corresponde a los elementos In, Mg, Mn, Na y Si, cuya volatilización tiene lugar en los primeros 30 s, presentando un sólo máximo entre 3 y 12 s. El segundo es el de los elementos Al, Ca, Co, P y Pd, para los que también se observa un máximo único hacia los 5 s, con excepción del paladio, cuya volatilización-excitación es más uniforme; para todos ellos, el proceso de emisión finaliza antes de 55 s. En el tercero se incluyen los elementos Fe y Ti, cuya volatilización transcurre de forma más lenta, presentando dos máximos, uno de los cuales, inicial, es de menor intensidad.

La curva del indio (figura 6) indica que la vaporización de este elemento tiene lugar durante los primeros 20 s. A los 10 s se ha confirmado la existencia de indio metal, junto con el In_2O_3 inicialmente presente, de donde se infiere un proceso de reducción parcial de este óxido. Según se ha indicado en 4.2.2., las características termodinámicas de ambos compuestos pueden explicar dicha curva.

En el caso del magnesio (figura 7), pueden observarse diferencias respecto de la curva hallada con la mezcla reguladora Li_2CO_3 : grafito (1:1). La volatilización de este elemento se completa a los 25 s. Como producto de reacción se ha detectado Mg_2C_3 a los 10 s, en pequeña concentración. Este compuesto se disocia a partir de 700°C y podría dar cuenta de la rápida volatilización del magnesio, ya que, por otra parte, el punto de ebullición del MgO inicial es alto (3600°C).

La curva del manganeso (figura 8) muestra que la máxima volatilización-excitación tiene lugar durante los primeros 10 s. El proceso es más rápido que en presencia de Li_2CO_3 . Los diagramas de difracción obtenidos con cargas excitadas durante 10 y 15 s, revelan la presencia de MnO e indicios de Mn_5C_2 . No se ha identificado claramente el Mn_3O_4 inicial. La rápida volatilización del manganeso podría ser debida a la formación del carburo mencionado, que es estable hasta 1050°C . Aunque no se han identificado otros productos de reacción en las cargas residuales, se sabe que el manganeso y el Mn_3C forman una serie de soluciones sólidas cuyo punto de fusión máximo es 1271°C . En principio, la contribución del MnO al proceso debe ser mucho menor, teniendo en cuenta que su punto de fusión es relativamente alto (1780°C). Por su parte, Nickel (57) ha demostrado la formación de Mn_5C_2 y MnO en mezclas de Mn_3O_4 con grafito.

Teniendo en cuenta el nivel del fondo espectral, al que puede contribuir significativamente la proximidad de la línea $\text{Sr } 3301,73$, la curva del sodio (figura 11) no se diferencia de la obtenida con Li_2CO_3 : grafito (1:1), siendo válida la explicación dada en 4.2.2.

En lo que respecta al silicio (figura 10), su curva indica un proceso de volatilización relativamente rápido y uniforme que tiene lugar durante los primeros 30 s. Los diagramas de difracción correspondientes a combustiones de 10 y 20 s han permitido identificar los compuestos SrSiO_3 y Sr_2SiO_4 . Para este último tiempo ha

sido confirmada la formación de SiC detectada por otros autores (57-59). Al igual que con la mezcla reguladora Li_2CO_3 : grafito, las características termofísicas del SiO_2 no permiten explicar la curva del silicio, por lo que la volatilización de este elemento debe estar relacionada con la formación de los referidos silicatos, cuyos puntos de fusión son 1580 y 1588° C, respectivamente.

La curva del aluminio (figura 1) indica que el proceso de volatilización se inicia desde el comienzo de la descarga, alcanzando su intensidad máxima durante los primeros 10 s, a diferencia del observado con la mezcla Li_2CO_3 : grafito (1:1). Los diagramas de difracción obtenidos con cargas excitadas durante 10 y 30 s han demostrado la formación de los compuestos $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ y SrAl_2O_4 , cuyos puntos de fusión no se conocen. En principio, la volatilización del aluminio debe estar controlada por la de estos aluminatos, dado el carácter refractario del Al_2O_3 . La presencia de Al_4C_3 no ha podido ser confirmada, a causa de las interferencias con otras especies.

En el caso del calcio (figura 2) la curva presenta características similares a la anterior. Aunque se ha identificado $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para tiempos de combustión de 10 y 20 s, este compuesto, obviamente, no se forma en el arco: la descomposición del CaCO_3 origina CaO , que puede reaccionar con el grafito formando CaC_2 , si bien este carburo no ha podido ser identificado plenamente, siendo ambas especies muy sensibles a la humedad. Los diagramas de difracción de las fracciones condensadas en el

cátodo han revelado la presencia de Ca(OH)_2 , Sr(OH)_2 e indicios de estroncio elemento. En lo que se refiere a la formación del Sr(OH)_2 , pueden hacerse análogas consideraciones que para el Ca(OH)_2 .

La curva del cobalto (figura 3) se diferencia significativamente de la obtenida con Li_2CO_3 : grafito (1:1). El análisis de las cargas excitadas durante 10 y 30 s ha mostrado la formación de CoO y de cobalto metal, de donde se infiere un rápido proceso de reducción del Co_3O_4 original, que finaliza con la formación del elemento, cuyo punto de fusión es 1495°C . Sin embargo, parece algo extraño que la diferencia citada sea debida únicamente a la mayor velocidad del referido proceso.

Para el fósforo, la correspondiente curva (figura 4) es diferente de la hallada con Li_2CO_3 . A los 10 y 20 s se han identificado las especies $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ y $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$, cuyos puntos de fusión son 1092 y 1767°C , respectivamente. El primero de estos compuestos podría explicar la volatilización inicial del fósforo, que se prolonga hasta los 55 s a causa de la mayor estabilidad del fosfato de estroncio..

La curva de volatilización-excitación del paladio (figura 9), indica que el proceso tiene lugar con bastante uniformidad durante un periodo de 35 s, aproximadamente. En este caso no se ha identificado ninguna especie distinta de las inicialmente presentes en la carga, de donde se deduce que la volatilización tiene lugar direc-

tamente en forma de elemento. Por otra parte, es interesante señalar la diferencia entre esta curva y la obtenida en condiciones equivalentes con la mezcla Li_2CO_3 : grafito. Como puede observarse, la existencia de SrCO_3 en la carga del electrodo no retrasa el referido proceso, hecho que se produce con el compuesto del litio.

La curva del hierro (figura 5) es similar a la discutida en 4.2.2. para la mezcla reguladora Li_2CO_3 : grafito (1:1). A los 10 y 30 s se han identificado las especies Fe_2O_3 , Fe_3O_4 y α -Fe, lo que indica la existencia de un proceso de reducción del Fe_2O_3 inicial. A los 50 s se han detectado indicios de Fe_3O_4 , α -Fe y FeC. Las transformaciones que pueden tener lugar según el diagrama hierro-carbono permiten suponer que la mayor lentitud en el proceso de volatilización del hierro, en comparación con la mayor parte de los otros elementos, tiene su origen en este hecho. En los diagramas correspondientes a las fracciones condensadas, se han calculado espaciados que podrían corresponder a las especies $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{FeO}(\text{OH})$, $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ y SrFe_2O_4 , si bien su completa identificación no es posible, debido a diversas interferencias, así como a otras razones citadas en 4.1.8.

Por último, en el caso del TiO_2 (figura 12) las características refractarias de este compuesto explican satisfactoriamente la curva de volatilización-excitación, al igual que con la mezcla reguladora Li_2CO_3 : grafito (1:1). A los 10, 30 y 40 s se ha detectado SrTiO_3 y $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$. La formación de TiC tiene lugar a partir de los 30 s.

Independientemente de estos hechos, conviene tener en cuenta la influencia de la rápida descomposición del SrCO_3 , que puede dar lugar a un proceso de arrastre de distintas fracciones de la carga anódica hacia el plasma del arco, lo que tiene indudable influencia en lo que respecta a las emisiones iniciales observadas.

4.4. Estudio de la mezcla reguladora GeO_2 : grafito.

4.4.1. Mecanismo de volatilización-excitación.

Los resultados obtenidos con esta mezcla reguladora indican, en general, una influencia considerable de las matrices alcalinas sobre las intensidades de línea, tanto de átomo neutro como de átomo ionizado (tabla 6). Sin embargo, en otros trabajos (60) (61), se ha comprobado la eficiencia del GeO_2 como regulador espectroquímico, si bien en concentraciones y condiciones de excitación diferentes a las empleadas en esta memoria. Con objeto de explicar el comportamiento -aparentemente anómalo- de dicha mezcla, se ha estudiado su mecanismo de volatilización-excitación.

4.4.1.1. Curva de volatilización-excitación del germanio y variación de la tensión entre los electrodos.

Para conocer la influencia del cátodo relleno sobre el proceso de volatilización-excitación, se han obte-

nido las correspondientes curvas de variación de la intensidad de línea (Ge 2829,01, en segundo orden) en función del tiempo. Para ello se han excitado sendos conjuntos de diez electrodos conteniendo como carga anódica la referida mezcla, utilizando, respectivamente, cátodo normal de grafito de 3,18 mm de diámetro y el cátodo relleno descrito en 4.2.1.4., que contiene la carga seleccionada para la medida de los parámetros del plasma. El exámen de estas curvas ha demostrado que no existen diferencias de consideración derivadas del empleo de uno u otro electrodo. En la figura 41 viene dada la más representativa.

En las condiciones de excitación utilizadas, el arco experimenta una inestabilidad inicial, que finaliza hacia los 10 s. Durante este intervalo tienen lugar proyecciones de la carga anódica. El periodo comprendido entre 10 s y 30 s es, sin embargo, muy estable. El plasma ocupa un volumen pequeño, presentando una geometría mucho más uniforme que en presencia de Li_2CO_3 o SrCO_3 y un carácter menos errático. El ánodo no es envuelto por vapores procedentes de su interior y, por tanto, alcanza menor temperatura al no ser rodeado por el propio arco. Hacia los 30 s se produce una expansión que coincide con el fin del periodo de volatilización-excitación más importante del germanio, según se infiere de la figura 41. Posteriormente, se alcanza el régimen correspondiente a electrodos de grafito sin carga.

Para estimar los porcentajes de germanio volatili-
zando en función del tiempo, se han excitado conjuntos

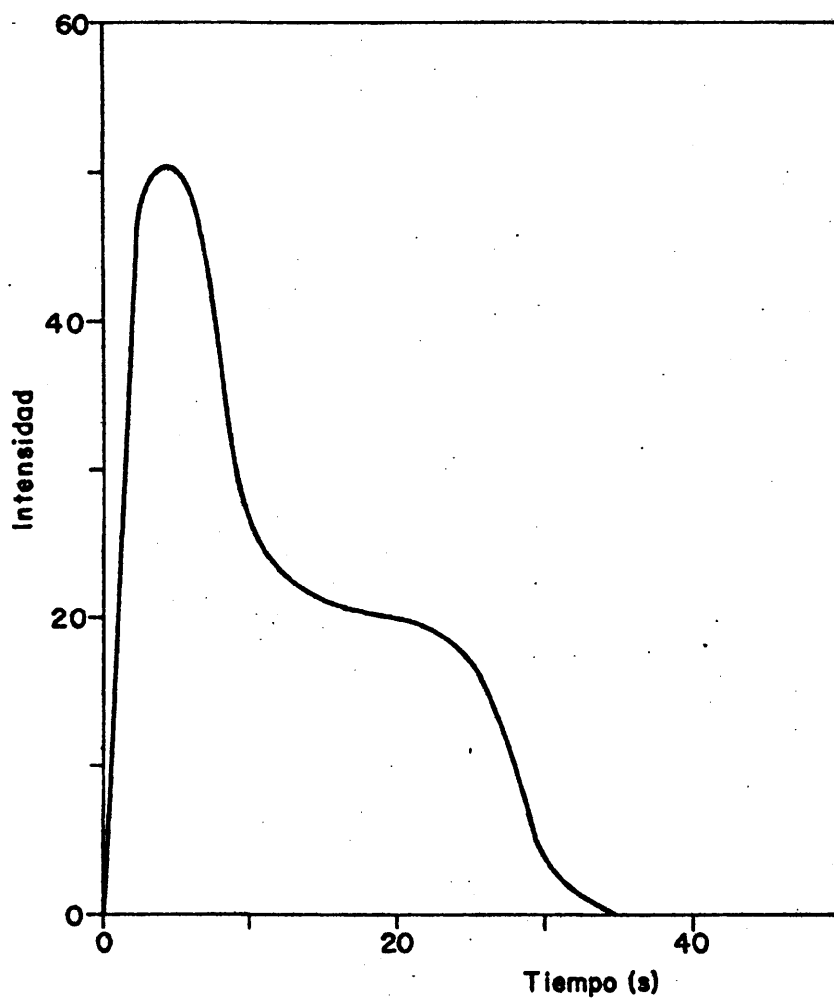


FIG. 41.- CURVA DE VOLATILIZACION-EXCITACION DEL GERMANIO EN LA MEZCLA REGULADORA GeO_2 :GRAFITO (1:1).

de diez electrodos durante tiempos comprendidos entre 10 y 60 s, habiéndose deducido la curva de volatilización-excitación integrada que se muestra en la figura 42. Los valores del fondo se han obtenido utilizando la rendija receptora perteneciente a la línea Sn 2839,99, en segundo orden. Según se infiere de dicha figura, la volatilización de la fracción más importante del regulador tiene lugar durante los primeros 30 s, siendo mayor el porcentaje volatilizado en ese tiempo que en los casos del Li_2CO_3 y del SrCO_3 .

Durante la obtención de la curvas de intensidad-tiempo, se ha registrado la variación de la diferencia de potencial entre los electrodos, empleando los citados cátodo normal de grafito y cátodo relleno. En la figura 43 se representa la curva media obtenida con el primero de estos electrodos. Como puede observarse, después de las fluctuaciones iniciales (zona A) la tensión mínima (30 V) se mantiene hasta los 9,5 s (zona B), coincidiendo con el comienzo del periodo estable del arco. Este valor de la tensión es mayor que el obtenido en presencia del litio o del estroncio, como corresponde al también mayor potencial de ionización del germanio. La corriente tiene un valor de 10,5 A.

El periodo estable (zona C), que transcurre durante los siguientes 20 ± 3 s, comienza con un aumento de tensión, alcanzándose un valor medio de unos 40 ± 2 V. El cambio al régimen de electrodos sin carga (zona D) que se

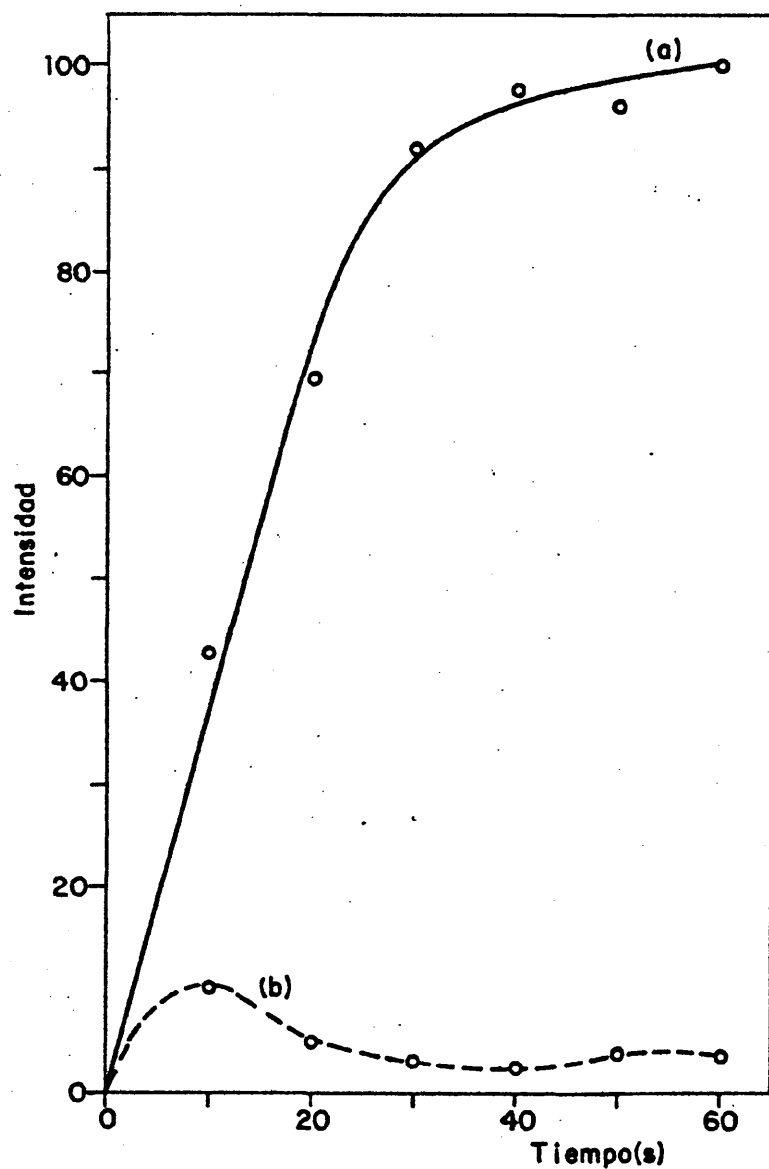


FIG. 42.- CURVAS DE VOLATILIZACION-EXCITACION INTEGRADA (a) Y DE DIFUSION (b) DEL GERMANIO, CON LA MEZCLA REGULADORA GeO_2 : GRAFITO (1:1).

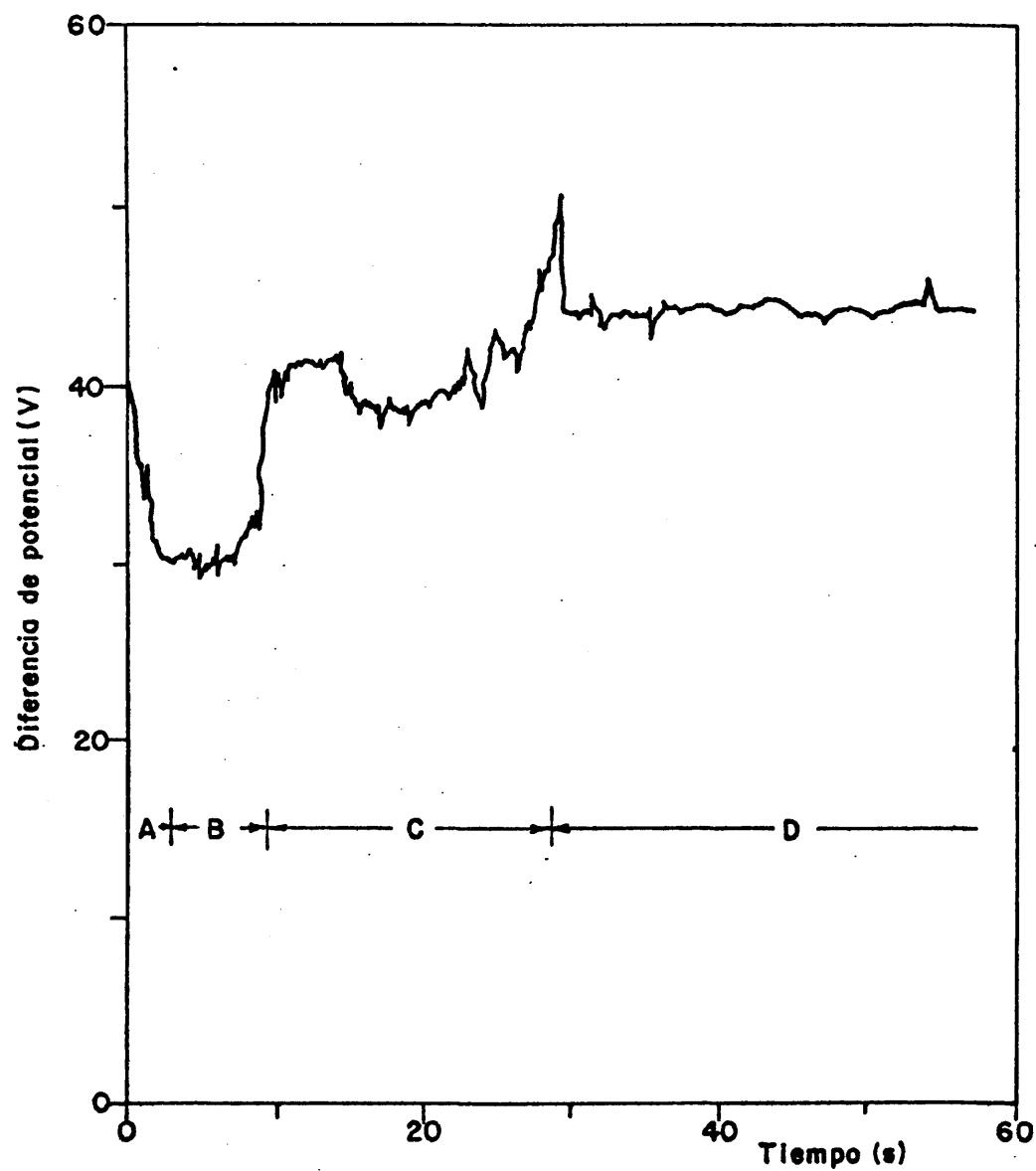


FIG. 43.- VARIACION DE LA DIFERENCIA DE POTENCIAL ENTRE LOS ELECTRODOS EN FUNCION DEL TIEMPO CON LA MEZCLA REGULADORA GeO_2 :GRAFITO (1:1).

caracteriza por una expansión del plasma, se produce hacia los 30 s, disminuyendo bruscamente la diferencia de potencial, al igual que se ha descrito en el caso de las otras mezclas reguladoras consideradas en esta memoria. El valor final de los parámetros eléctricos estudiados es 9,5 A y 43 V, respectivamente.

La curva obtenida con cátodo relleno es análoga a la descrita, observándose menores fluctuaciones.

4.4.1.2. Velocidad de agotamiento de la carga.

La velocidad de disminución de la carga anódica se ha deducido según el procedimiento descrito en 4.1.6. En la tabla 42 vienen dados los valores calculados durante los primeros 50 s. Como puede observarse, en los 10 s iniciales tiene lugar la volatilización de más del 75% de la mezcla reguladora; es indudable que este hecho puede tener gran influencia en el desarrollo de los procesos de volatilización-excitación de otras especies presentes en la carga. La referida velocidad se hace unas diez veces menor durante los siguientes veinte segundos y, finalmente, queda reducida a valores muy pequeños en el intervalo 30-50 s.

TABLA 42

Agotamiento de la carga GeO_2 : grafito (1:1)

Intervalo de tiempo (s)	Velocidad de agotamiento (mg/s)
0 - 10	0,79
10 - 20	0,09
20 - 30	0,07
30 - 40	0,01
40 - 50	0,02

A diferencia de los fenómenos observados en presencia de las mezclas reguladoras Li_2CO_3 : grafito y SrCO_3 : grafito, la adición de las matrices alcalinas A, B o C da lugar a importantes cambios: inicialmente el plasma ocupa mayor volumen y su geometría es más regular, probablemente a causa de la volatilización de los elementos de bajo potencial de ionización, la cual reduce considerablemente la intensidad de las proyecciones observadas con esta mezcla reguladora; sin embargo, la velocidad de agotamiento de la carga anódica en el intervalo 0-10 s es algo mayor, según se deduce de los resultados de la tabla 43. Estos han sido hallados con los datos correspondientes a las tres matrices mencionadas, al no ser significativas las diferencias. Transcurridos los diez primeros segundos, el arco se inestabiliza, al liberarse las fracciones condensadas en el cátodo y difundidas en el ánodo.

TABLA 43

Agotamiento de la carga Matriz alcalina : GeO_2 :
grafito (1:20:19)

<u>Intervalo de tiempo</u> <u>(s)</u>	<u>Velocidad de agotamiento</u> <u>(mg/s)</u>
0 - 10	0,87
10 - 20	0,05
20 - 30	0,01

Como es sabido, uno de los procedimientos más satisfactorios para la obtención de germanio metal es la reducción del GeO_2 con carbón; no obstante, el proceso cuantitativo se complica a causa de la formación del GeO como producto intermedio (62). Este compuesto es volátil, sublimando a 710°C .

En el arco de corriente continua entre electrodos de grafito, empleando GeO_2 como regulador espectroquímico, la existencia de los mencionados productos de reducción es altamente probable. Sin embargo, el análisis de las cargas GeO_2 : grafito (1:1), previamente excitadas durante 10, 20 y 30 s, no han permitido identificar la presencia de GeO , por no conocerse los espaciados correspondientes a este compuesto, si bien los encontrados a $1,13 \text{ \AA}$ y $1,09 \text{ \AA}$ no parecen pertenecer a otras especies del germanio. Se ha confirmado plenamente la formación de germanio metal.

4.4.1.3. Difusión del germanio.

Para estudiar la magnitud del proceso de difusión del germanio hacia el interior del ánodo, se ha seguido el método descrito en 4.1.7. En la tabla 44 se indican los valores correspondientes a las intensidades de difusión (I_d) y al tiempo necesario para el total agotamiento de la fracción difundida (t_d). En la figura 42(b) se han representado dichas intensidades convenientemente normalizadas, con objeto de compararlas con las de la curva de volatilización-excitación integrada (I_v). A este fin se ha tomado como valor 100 el obtenido con la línea Ge 2829,01 (en segundo orden), excitando 10 mg de la mezcla reguladora durante 60 s y realizando la corrección del fondo mencionada anteriormente.

TABLA 44

Intensidades de la línea Ge I 2829,01 correspondientes a las fracciones volatilizada (I_v) y difundida (I_d), y tiempos de volatilización

<u>t_v (s)</u>	<u>I_v</u>	<u>I_d</u>	<u>t_d (s)</u>
10	55,6	15,3	6
20	90,8	7,4	4
30	120,7	4,8	-
40	134,0	3,4	-
50	140,3	5,7	-
60	151,6	4,8	-

Según puede observarse en la citada figura, la máxima difusión del germanio se produce durante los primeros diez segundos. La importancia del fenómeno es menor que la deducida para los elementos litio y estroncio. Las observaciones directas del arco tampoco han demostrado signos evidentes de difusión intensa.

Los resultados hallados para t_d también son menores que los correspondientes a las otras mezclas reguladoras, lo que confirma el hecho indicado. Para los valores de t_v a partir de 30 s, t_d resulta despreciable.

4.4.1.4. Medida de los parámetros del plasma.

Una vez comprobada la escasa influencia del cátodo relleno en el proceso de volatilización-excitación de la mezcla reguladora, se ha considerado de interés medir la temperatura del plasma utilizando los dos tipos de cátodos mencionados con anterioridad. Con ello se ha pretendido esclarecer la influencia de las dos formas de volatilización de la especie termométrica (anódica y catódica) sobre los valores empíricos de g_A correspondientes a las líneas seleccionadas.

Por otra parte, con objeto de conocer las variaciones de la temperatura del plasma originadas por las matrices interferentes de mayor influencia (C y A), se han impresionado en cada placa fotográfica los espectrogramas de la mezcla reguladora pura y los pertenecientes

a esta mezcla en presencia de dichas matrices. Cada una de las temperaturas deducidas es media de, al menos, veinte resultados independientes. Siguiendo el mismo criterio que en anteriores estudios, se han empleado como especies termométricas los elementos cinc y hierro, en las proporciones ya conocidas.

En primer lugar se ha calculado la temperatura de referencia, en el intervalo 0-10 s, utilizando ZnO adicionado a la carga anódica. Los valores medios, con y sin matrices alcalinas, empleando los pares de líneas Zn 3075,90/Zn 3072,06 y Zn 3075,90/Zn 3282,33 se indican en la tabla 45.

TABLA 45

Temperaturas medias de referencia deducidas para la mezcla reguladora GeO_2 : grafito, sin y con matrices inter-ferentes

	Temperatura (K)
GeO_2 : grafito (1:1)	6182
Matriz C : GeO_2 : grafito (1:20:19)	5918
Matriz A : GeO_2 : grafito (1:20:19)	6103

Para calcular las temperaturas del plasma utilizando hierro como especie termométrica, adicionado en la carga del ánodo como Fe_2O_3 , se han deducido previamente las relaciones empíricas de los valores (gA) correspon-

dientes al par Fe 3222,07/Fe 3075,72. Teniendo en cuenta las temperaturas de referencia y sustituyendo los respectivos valores de la relación de intensidades del par termométrico en la ecuación [4], se han hallado los resultados de la tabla 46.

TABLA 46

Valores empíricos de la relación $(gA)_a/(gA)_b$ correspondientes al par termométrico Fe 3222,07/Fe 3075,72 (especie en ánodo)

	$(gA)_a/(gA)_b$
GeO ₂ : grafito (1:1)	8,7
Matriz C : GeO ₂ : grafito (1:20:19)	8,8
Matriz A : GeO ₂ : grafito (1:20:19)	7,9

Por tanto, las ecuaciones utilizadas para la medida de la temperatura en las condiciones mencionadas son, respectivamente:

$$T = \frac{6340,32}{0,9208 + \log \frac{I_{\text{Fe } 3075,72}}{I_{\text{Fe } 3222,07}}}$$

$$T_{(C)} = \frac{6340,32}{0,9238 + \log \frac{I_{\text{Fe } 3075,72}}{I_{\text{Fe } 3222,07}}}$$

$$T_{(A)} = \frac{6340,32}{0,8766 + \log \frac{I_{\text{Fe } 3075,72}}{I_{\text{Fe } 3222,07}}}$$

En la tabla 47 se relacionan los valores medios obtenidos. La volatilización-excitación del Fe_2O_3 introducido en el ánodo no permite realizar medidas fiables para tiempos mayores de 30 s, según se deduce de la figura 44.

TABLA 47

Temperaturas del plasma correspondientes a la mezcla reguladora GeO_2 : grafito (1:1), con la especie introducida en el ánodo

Intervalo de tiempo (s)	Temperatura (K)		
	GeO_2 :grafito (1:1)	Matriz C: GeO_2 : grafito (1:20:19)	Matriz A: GeO_2 : grafito (1:20:19)
0 - 10	6182	5918	6103
10 - 20	6003	5984	6180
20 - 30	5875	5822	-

Considerando por separado cada una de las mezclas citadas en la tabla 47, se deduce que para la constituida por GeO_2 y grafito existe una disminución de 307 K en el intervalo 0-30 s, mientras que para la que contiene la matriz alcalina C se observa una variación máxima de 162 K. En el caso de la matriz A, la pequeña intensidad de la línea Fe 3222,07 en el intervalo 20-30 s impide obtener resultados de garantía. Por otra parte, se infiere que la adición de dichas matrices produce una disminución de la temperatura durante los primeros 10 s.

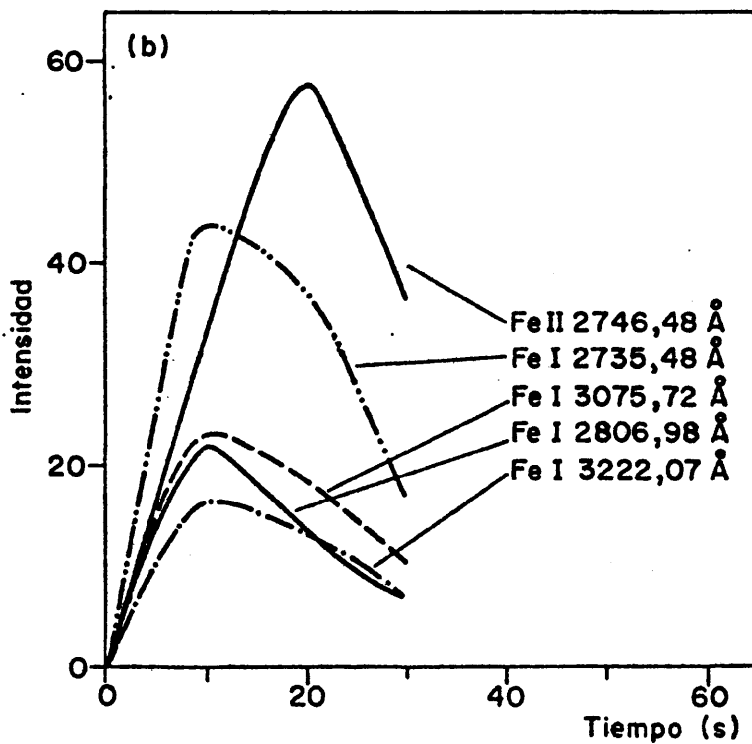
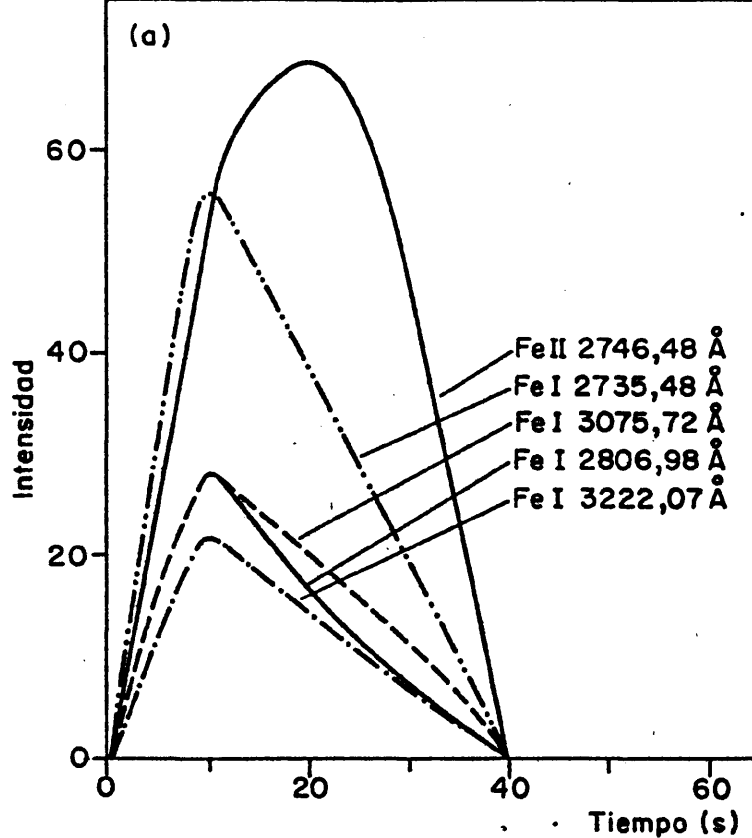


FIG. 44.- CURVAS DE VOLATILIZACION-EXCITACION DEL HIERRO, INTRODUCIDO EN EL ANODO, CON LA MEZCLA REGULADORA GeO_2 :GRAFITO (1:1); (a) SIN MATRIZ INTERFERENTE, (b) CON MATRIZ INTERFERENTE (Ca y K).

Para calcular la relación empírica de los valores (gA) correspondientes a dicho par con la especie termométrica en el cátodo, se ha seguido el procedimiento descrito anteriormente, sustituyendo las temperaturas de referencia y los cocientes de las intensidades del par termométrico en la ecuación [4]. En la tabla 48 se indican los correspondientes resultados.

TABLA 48

Valores empíricos de la relación $(gA)_a / (gA)_b$ correspondientes al par termométrico Fe 3222,07/Fe 3075,72 (especie en cátodo)

	$(gA)_a / (gA)_b$
GeO ₂ : grafito (1:1)	8,1
Matriz C : GeO ₂ : grafito (1:20:19)	7,8
Matriz A : GeO ₂ : grafito (1:20:19)	7,4

Por consiguiente, las ecuaciones utilizadas para el cálculo de la temperatura tienen como expresión, respectivamente:

$$T = \frac{6340,32}{0,8878 + \log \frac{I_{\text{Fe } 3075,72}}{I_{\text{Fe } 3222,07}}}$$

$$T_{(C)} = \frac{6340,32}{0,8708 + \log \frac{I_{\text{Fe } 3075,72}}{I_{\text{Fe } 3222,07}}}$$

$$T_{(A)} = \frac{6340,32}{0,8490 + \log \frac{I_{\text{Fe } 3075,72}}{I_{\text{Fe } 3222,07}}}$$

La volatilización de la especie termométrica desde el cátodo es más lenta, según se infiere de la figura 45, lo que permite medir la temperatura durante mayor tiempo. En la tabla 49 se relacionan los resultados obtenidos.

TABLA 49

Temperaturas del plasma correspondientes a la mezcla reguladora GeO_2 : grafito (1:1), con la especie introducida en el cátodo

Intervalo de tiempo (s)	Temperatura (K)		
	GeO_2 :grafito (1:1)	Matriz C: GeO_2 : grafito (1:20:19)	Matriz A: GeO_2 : grafito (1:20:19)
0 - 10	6182	5918	6103
10 - 20	6023	6137	6351
20 - 30	5824	6196	6400
30 - 40	6124	6268	6229
40 - 50	6076	6247	6200
50 - 60	6089	6312	6241

Para la mezcla pura, la temperatura inicial, correspondiente al intervalo 0-10 s, disminuye durante los siguientes 20 s a causa de la expansión del plasma. La contracción de la columna, producida hacia los 30 s como consecuencia de la sensible disminución de la concentración del germanio, se traduce en un aumento del valor de dicho parámetro, tendiendo el arco a alcanzar el régimen de electrodos sin carga.

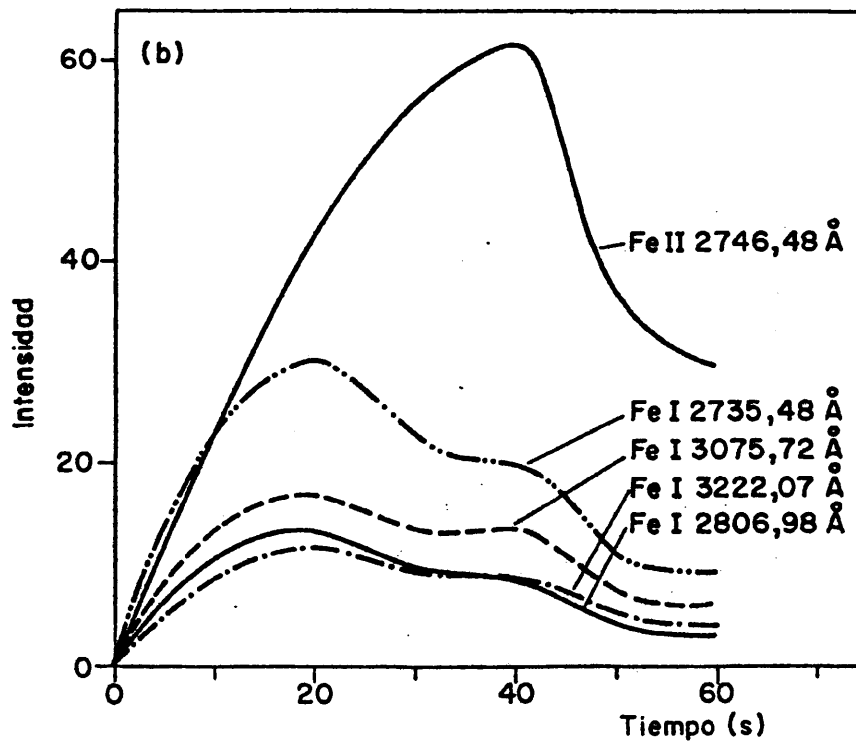
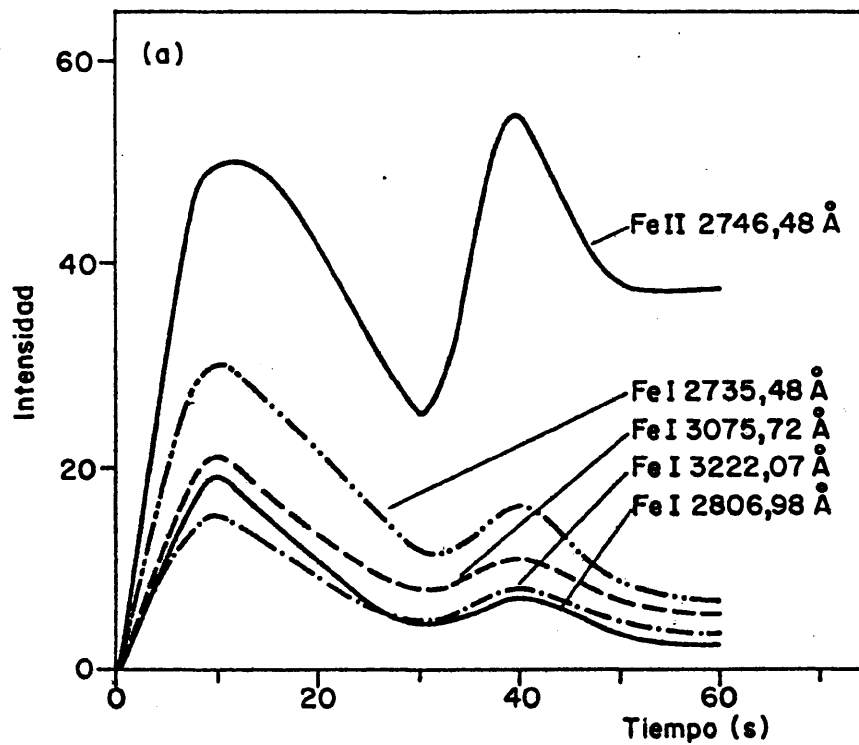


FIG. 45.- CURVAS DE VOLATILIZACION-EXCITACION DEL HIERRO, INTRODUCIDO EN EL CATODO, CON LA MEZCLA REGULADORA GeO_2 ; GRAFITO (1:1); (a) SIN MATRIZ INTERFERENTE, (b) CON MATRIZ INTERFERENTE (Ca y K).

La comparación de las tablas 47 y 49 permite deducir que los valores hallados para la mezcla reguladora pura no dependen, prácticamente, del cátodo empleado: la diferencia máxima es del orden de 50 K. Sin embargo, la adición de las matrices alcalinas introduce modificaciones de cierta importancia en la distribución de la temperatura en el plasma, originándose diferencias bastante mayores. Ello puede ser debido a la inestabilidad del arco observada en presencia de dichas matrices, que se debe a la volatilización de fracciones condensadas en el cátodo. Este hecho produce un desplazamiento del plasma hacia dicho electrodo, cuya temperatura aumenta apreciablemente.

Al igual que en el estudio de la temperatura, se ha pretendido conocer la influencia de la forma de adición de la especie manométrica (a la carga del ánodo o del cátodo) sobre las relaciones empíricas $(gAV)^+/(gAV)$ de los pares ión/átomo. Del mismo modo, se han estudiado los efectos de las matrices alcalinas sobre las relaciones de las intensidades I_x^+/I_x y sobre los parámetros del plasma p_e y n_e .

El cálculo de las presiones electrónicas de referencia se ha llevado a cabo a partir de las intensidades de línea obtenidas con el par Mg 2795,53/Mg 2852,13, en los intervalos 0-10 y 10-20 s, introduciendo la especie manométrica en la carga anódica. Los resultados hallados mediante la ecuación [28], empleando las temperaturas deducidas con la especie termométrica en el ánodo y en el

cátodo, vienen dadas en la tabla 50. Aunque para cada intervalo y composición de la carga podría haberse utilizado la temperatura media, se ha considerado mejor aproximación esta otra, atendiendo al cálculo de las relaciones $(gAV)^+/(gAV)$ de los pares manométricos del hierro. Según se deduce de esta tabla, en presencia de cada una de las matrices alcalinas existe cierta discrepancia entre los valores medios que corresponden al intervalo 10-20 s, la cual se debe exclusivamente a las diferencias de temperatura citadas con anterioridad.

Para la medida de la presión electrónica durante el periodo completo de volatilización-excitación, se ha utilizado el propio hierro como especie manométrica, al igual que con las otras mezclas reguladoras. Sin embargo, no se ha usado la línea de átomo ionizado Fe II 2755,74 a causa de la proximidad de la Ge I 2754,59, que incrementa considerablemente el fondo de la primera, lo que aumenta los errores de fotometría. Los pares manométricos empleados son los siguientes: Fe II 2746,48/Fe I 2735,48 y Fe II 2746,48/Fe I 2806,98. En la tabla 51 vienen dados los valores medios de las correspondientes relaciones de intensidades hallados con dicha especie introducida en la carga anódica o en la catódica.

Los resultados de la tabla 51 muestran la influencia de los parámetros del plasma sobre el cociente de las intensidades de línea ión/átomo. En el intervalo 0-10 s la introducción de la especie manométrica en el cátodo se

TABLA 50

Presiones electrónicas de referencia deducidas para la mezcla reguladora
 GeO_2 : grafito, sin y con matrices interferentes

	Intervalo de tiempo (s)	$P_e \cdot 10^3$ (atm)	
		Especie termomé- trica en ánodo	Especie termomé- trica en cátodo
GeO_2 : grafito (1:1)	0 - 10	1,8	1,8
	10 - 20	0,8	0,9
Matriz C : GeO_2 : grafito (1:20:19)	0 - 10	1,0	1,0
	10 - 20	1,1	1,7
Matriz A : GeO_2 : grafito (1:20:19)	0 - 10	2,6	2,6
	10 - 20	1,1	1,8

TABLA 51

Valores de la relación I_X^+/I_X correspondientes a la mezcla reguladora
 GeO_2 : grafito

	Especie manométrica en ánodo		Especie manométrica en cátodo	
	Intervalo de tiempo (s)	Fe 2746,48 Fe 2735,48	Fe 2746,48 Fe 2806,98	Fe 2746,48 Fe 2735,48 Fe 2806,98
GeO_2 : grafito (1:1)	0 - 10	0,97	1,91	1,24
	10 - 20	1,92	4,30	1,90
	20 - 30	2,31	5,56	2,19
	30 - 40	-	-	3,40
	40 - 50	-	-	4,54
	50 - 60	-	-	5,53
Matriz C : GeO_2 : grafito (1:20:19)	0 - 10	0,76	1,50	0,84
	10 - 20	1,57	3,53	1,55
	20 - 30	2,18	5,30	2,36
	30 - 40	-	-	3,25
	40 - 50	-	-	3,52
	50 - 60	-	-	3,41
Matriz A : GeO_2 : grafito (1:20:19)	0 - 10	0,85	1,75	1,40
	10 - 20	2,68	6,24	2,32
	20 - 30	-	-	3,75
	30 - 40	-	-	4,14
	40 - 50	-	-	3,47
	50 - 60	-	-	2,90

traduce en un incremento de la mencionada relación. Por otra parte, dichos valores aumentan con el tiempo durante los primeros 30 s.

Para calcular las relaciones empíricas $(gA\lambda)^+/(gA\lambda)$ de los mencionados pares, se han utilizado las ecuaciones [29] y [31], sustituyendo en éstas las presiones electrónicas de referencia y los cocientes de las intensidades. En la tabla 52 se relacionan los resultados deducidos, para cuya interpretación conviene tener en cuenta las consideraciones hechas en el apartado 4.1.10.

Dado que los términos en que interviene la temperatura tienen una influencia bastante mayor que el correspondiente a la relación de los valores $gA\lambda$, podemos, por razones de simplicidad, utilizar con cada tipo de cátodo la relación media $(gA\lambda)^+/(gA\lambda)$ correspondiente a cada par. Por tanto, las respectivas ecuaciones empleadas para calcular dicho parámetro, con la especie manométrica en el ánodo o en el cátodo, son las siguientes:

Para el par Fe II 2746,48/Fe I 2735,48

$$\log p_e = -\log \frac{I_x^+}{I_x} + 0,635 - \frac{5040}{T} 8,014 + 2,5 \log T - 6,18$$

y

$$\log p_e = -\log \frac{I_x^+}{I_x} + 0,687 - \frac{5040}{T} 8,014 + 2,5 \log T - 6,18$$

TABLA 52

Valores empíricos de las relaciones $(gAV)^+/(gAV)$ correspondientes a los pares manométricos

	Intervalo de tiempo (s)	Especie manométrica en ánodo		Especie manométrica en cátodo	
		Fe 2746,48 Fe 2735,48	Fe 2746,48 Fe 2806,98	Fe 2746,48 Fe 2735,48	Fe 2746,48 Fe 2806,98
GeO ₂ : grafito (1:1)	0 - 10 10 - 20	3,0 4,7	7,5 13,1	3,9 4,6	10,1 13,4
Matriz C : GeO ₂ : grafito (1:20:19)	0 - 10 10 - 20	3,0 5,3	7,3 14,9	3,3 5,2	8,7 14,6
Matriz A : GeO ₂ : grafito (1:20:19)	0 - 10 10 - 20	4,7 5,2	12,1 15,0	7,8 4,4	20,3 11,7

Para el par Fe II 2746,48/Fe I 2806,98

$$\log p_e = -\log \frac{I_x^+}{I_x} + 1,066 - \frac{5040}{T} 8,129 + 2,5 \log T - 6,18$$

y

$$\log p_e = -\log \frac{I_x^+}{I_x} + 1,118 - \frac{5040}{T} 8,129 + 2,5 \log T - 6,18$$

teniendo I_x^+ e I_x el significado ya conocido.

En la tabla 53 se relacionan los resultados obtenidos.

Considerando que los valores hallados con los dos pares manométricos son suficientemente concordantes, se han utilizado las correspondientes medias aritméticas ponderadas para calcular las concentraciones electrónicas (n_e) mediante la ecuación [20]. En la tabla 54 se indican los resultados deducidos. De esta tabla se infiere que la máxima variación de la concentración electrónica se obtiene en ausencia de las matrices alcalinas.

Para calcular el grado de ionización del germanio se ha empleado la ecuación [17]. En la tabla 55 se indican los resultados obtenidos. Los valores del término de corrección δ , que permite hallar el potencial de ionización aparente para cada temperatura, han sido deducidos de la figura 33.

TABLA 53

Presiones electrónicas correspondientes a la mezcla reguladora GeO_2 : grafito, sin y con matrices interferentes

	Intervalo de tiempo (s)	$P_e \cdot 10^3$ (atm) con especie manométrica en ánodo		$P_e \cdot 10^3$ (atm) con especie manométrica en cátodo	
		Fe 2746,48	Fe 2746,48	Fe 2746,48	Fe 2746,48
		Fe 2735,48	Fe 2806,98	Fe 2735,48	Fe 2806,98
GeO_2 : grafito (1:1)	0 - 10	2,6	2,9	2,3	2,4
	10 - 20	0,8	0,8	0,9	0,9
	20 - 30	0,4	0,4	0,4	0,4
	30 - 40	-	-	0,7	0,7
	40 - 50	-	-	0,5	0,4
	50 - 60	-	-	0,4	0,3
Matriz C : GeO_2 : grafito (1:20:19)	0 - 10	1,5	1,7	1,5	1,6
	10 - 20	0,9	0,9	1,6	1,5
	20 - 30	0,4	0,3	1,3	1,2
	30 - 40	-	-	1,1	1,0
	40 - 50	-	-	1,0	0,8
	50 - 60	-	-	1,2	1,0
Matriz A : GeO_2 : grafito (1:20:19)	0 - 10	2,4	2,5	1,6	1,7
	10 - 20	0,9	0,9	1,9	2,0
	20 - 30	-	-	1,4	1,4
	30 - 40	-	-	0,8	0,7
	40 - 50	-	-	0,9	0,7
	50 - 60	-	-	1,2	1,1

TABLA 54

Valores medios de la presión y de la concentración electrónicas con la mezcla reguladora GeO_2 : grafito, sin y con matrices interferentes

	$P_e \cdot 10^3$ (atm)		$n_e : 10^{-15} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$		
	Intervalo de tiempo (s)	Especie en ánodo	Especie en cátodo	Especie en ánodo	Especie en cátodo
GeO_2 : grafito (1:1)	0 - 10	2,7	2,3	3,2	2,8
	10 - 20	0,8	0,9	0,9	1,1
	20 - 30	0,4	0,4	0,5	0,5
	30 - 40	-	0,7	-	0,8
	40 - 50	-	0,4	-	0,5
	50 - 60	-	0,4	-	0,4
Matriz C : GeO_2 : grafito (1:20:19)	0 - 10	1,6	1,6	2,0	1,9
	10 - 20	0,9	1,6	1,1	1,9
	20 - 30	0,4	1,2	0,5	1,4
	30 - 40	-	1,1	-	1,2
	40 - 50	-	0,9	-	1,0
	50 - 60	-	1,1	-	1,3
Matriz A : GeO_2 : grafito (1:20:19)	0 - 10	2,4	1,6	2,9	2,0
	10 - 20	0,9	2,0	1,1	2,3
	20 - 30	-	1,4	-	1,6
	30 - 40	-	0,7	-	0,9
	40 - 50	-	0,8	-	0,9
	50 - 60	-	1,1	-	1,3

TABLA 55

Grado de ionización del germanio con la mezcla
reguladora GeO_2 : grafito, sin y con
matrices interferentes

	Intervalo de tiempo (s)	β_i	
		Especie en ánodo	Especie en cátodo
GeO_2 : grafito (1:1)	0 - 10	0,13	0,15
	10 - 20	0,24	0,22
	20 - 30	0,28	0,25
	30 - 40	-	0,33
	40 - 50	-	0,41
	50 - 60	-	0,46
Matriz C : GeO_2 : grafito (1:20:19)	0 - 10	0,11	0,11
	10 - 20	0,21	0,18
	20 - 30	0,27	0,26
	30 - 40	-	0,32
	40 - 50	-	0,35
	50 - 60	-	0,35
Matriz A : GeO_2 : grafito (1:20:19)	0 - 10	0,12	0,16
	10 - 20	0,31	0,24
	20 - 30	-	0,34
	30 - 40	-	0,38
	40 - 50	-	0,35
	50 - 60	-	0,30

4.4.1.5. Discusión.

Considerando en conjunto los estudios realizados con la mezcla reguladora GeO_2 : grafito, pueden deducirse las siguientes conclusiones.

Durante los primeros 10 s la inestabilidad del arco es acusada, teniendo lugar proyecciones de la carga y alcanzándose la máxima intensidad de difusión del germanio hacia el interior del ánodo. En este intervalo se agota el 79% de la carga inicial y se volatiliza, aproximadamente, el 40% del GeO_2 (figura 42). Aunque mediante difracción de rayos X no ha sido posible confirmar la presencia de GeO , su formación parece muy probable. La existencia de germanio metal debe tener menor incidencia en el proceso de volatilización, dado su alto punto de ebullición. La temperatura del plasma (6182 K) es mayor que la deducida para este intervalo con las otras mezclas reguladoras, lo que se explica teniendo en cuenta el mayor potencial de ionización del germanio comparado con los de los elementos litio y estroncio. Dicho potencial condiciona el valor de la presión electrónica ($2,5 \cdot 10^{-3}$ atm) y, especialmente, el del grado de ionización del correspondiente elemento (0,14).

El periodo comprendido entre 10 s y 30 s se caracteriza por la gran estabilidad del arco, que se inicia con un incremento de la diferencia de potencial entre los electrodos (figura 43). La velocidad de agotamiento de la carga se reduce mucho más acusadamente que con las otras mezclas reguladoras, obteniéndose un valor de 0,08 mg/s; sin embargo, la vaporización del germanio continua siendo alta. Al final de este periodo se ha volatilizado más del 90% del GeO_2 total. El plasma del arco ocupa, aparentemente, un volumen pequeño. La tem

peratura disminuye a 5850 K, como consecuencia de la contínua aportación de germanio al plasma, y la presión electrónica decrece hasta un valor de $0,4 \cdot 10^{-3}$ atm. El grado de ionización aumenta a 0,27, aproximadamente.

En el comienzo del intervalo 30 - 40 s tiene lugar el cambio más importante del régimen del arco. Se observa una rápida expansión del volumen del plasma y, simultáneamente, una caída del potencial entre los electrodos (figura 43). Agotada la mayor parte del germanio, el arco ha de aumentar de temperatura para mantener su conductividad, alcanzándose un valor de 6124 K; como consecuencia, la presión electrónica aumenta a $0,7 \cdot 10^{-3}$ atm. El correspondiente grado de ionización es 0,33.

Finalmente, en el intervalo 40-60 s parece alcanzarse definitivamente el régimen del arco que corresponde a electrodos sin carga. No obstante, el agotamiento del germanio no es total hasta los 60 s, según se infiere de la figura 42. Los valores medios de la temperatura y presión electrónica son 6083 K y $0,4 \cdot 10^{-3}$ atm.

La adición de las matrices alcalinas da lugar a un arco de características diferentes. Puede decirse que para la mezcla GeO_2 : grafito (1:1) predomina el proceso de arrastre de material anódico hacia el arco, mientras que para las de dichas matrices con GeO_2 y grafito en las proporciones 1:20:19 el proceso de volatilización, aunque muy rápido, parece tener mejor eficiencia. Estos hechos, junto con las variaciones de la temperatura del plasma y

del grado de ionización de los elementos estudiados, deben tener distinta influencia sobre las intensidades de las líneas espectrales.

4.4.2. Influencia sobre las curvas intensidad-tiempo de los elementos mayores constituyentes y de los patrones internos. Identificación de los productos de reacción.

Las curvas de volatilización-excitación obtenidas con la mezcla reguladora GeO_2 : grafito (figuras 1 a 12) presentan diferentes características, según las especies que se encuentran inicialmente en la carga del electrodo y las reacciones que tienen lugar con dicha mezcla.

Para los elementos Ca, In y Na puede observarse la máxima emisión hacia los 4 s (figuras 2, 6 y 11). En el caso del indio, la volatilización total se produce en un periodo de 12 s, mientras que para el calcio y el sodio continúa el proceso hasta los 25 s y 45 s, respectivamente. La formación de $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$, detectada a los 5 s, no parece modificar el proceso de volatilización del In_2O_3 discutido con las otras mezclas reguladoras; sin embargo, para el sodio, la reacción del Na_2O con el GeO_2 se traduce en una volatilización más lenta de este elemento. El Na_2GeO_3 , cuyo punto de fusión es 1083°C , ha sido identificado a los 5 y 13 s, siendo muy baja su concentración

a los 25 s. En cuanto al calcio, se ha detectado la presencia de CaGe_2O_5 e indicios de CaGeO_3 a los 5 s, descomponiéndose ambos antes de los 15 s. La volatilización de este elemento es más rápida que la que podría predecirse atendiendo a las características refractarias del CaO ; el proceso de arrastre hacia el plasma del arco, debido a la rápida volatilización inicial del GeO_2 , debe ejercer gran influencia.

La volatilización del fósforo tiene lugar en los primeros 25 s con un máximo a los 8 s (figura 4). El análisis de las cargas excitadas durante 7 y 15 s no ha permitido detectar ningún compuesto conteniendo dicho elemento. Aparecen espaciados sin identificar a 2,33 Å, 1,41 Å y 1,19 Å. Es posible que, también en este caso, la intensa volatilización del GeO_2 influya sobre la del fósforo.

Los elementos magnesio y silicio tienen curvas de volatilización-excitación análogas. Para ambos la volatilización de la fracción más importante se produce en el periodo 0-25 s con un máximo a los 10 s (figuras 7 y 10). En el caso del magnesio se han identificado los compuestos MgGeO_3 y Mg_2GeO_4 a los 10 s; este último se encuentra todavía en cargas excitadas durante 25 s, mientras que a los 35 s solamente aparece grafito. El análisis de las fracciones condensadas en la pinza catódica indica la posterior liberación del MgO . Por todo ello, cabe suponer que la formación de los citados germanatos retrasa ligeramente la volatilización-excitación del magnesio. En lo que respecta al silicio, no se ha encontrado ningún producto de

reacción del SiO_2 inicial hasta los 15 s; las cargas excitadas entre 15 y 25 s contienen SiC , cuyo punto de fusión es de unos 2700°C , no habiendo sido identificado dicho compuesto a los 35 s. Sin embargo, la volatilización principal del silicio debe ser ajena a la formación del carburo. Nuevamente hemos de pensar en la influencia del proceso de arrastre debido al GeO_2 y en la acción directa del arco sobre la carga anódica.

La volatilización del manganeso finaliza a los 35 s, observándose la emisión máxima a los 12 s (figura 8). En las cargas excitadas 10 s y 20 s se han identificado los compuestos MnO y Mn_2GeO_4 , lo que indica la reducción parcial del Mn_3O_4 inicial a MnO . Este óxido puede reaccionar con el GeO_2 para formar el indicado germanato.

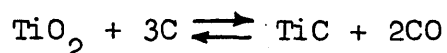
La curva de volatilización-excitación del hierro (figura 5) muestra una emisión más regular. La fracción más importante de este elemento se volatiliza en los primeros 35 s. El análisis de las cargas excitadas durante 10, 20 y 30 s ha permitido detectar la formación de Fe_3O_4 a partir del Fe_2O_3 inicial; por otra parte, existen varias interferencias que impiden obtener conclusiones fiables para otros compuestos de hierro. Parece probable la formación de FeC a los 30 s.

Los elementos cobalto y paladio presentan características de volatilización similares. Para ambos se obtienen curvas con dos máximos: el primero a los 6 s y entre 25 s y 30 s el otro; la emisión mínima intermedia se observa

hacia los 15 s; en los dos casos la volatilización de la fracción más importante se completa entre 30 y 35 s (figuras 3 y 9). Para el paladio se ha deducido la formación de Pd_2Ge a los 5 s; este compuesto permanece en la carga del electrodo a los 17 s y 25 s, identificándose, además el PdGe . La formación de ambos germaniuros puede estar facilitada por la existencia de paladio metal desde el comienzo de la combustión de la carga. El máximo inicial de la curva debe tener su origen, en parte, en el ya mencionado proceso de arrastre originado por la volatilización del GeO_2 . La reacción del paladio metal con el germanio y su posterior disociación hacen variar la velocidad de volatilización del elemento estudiado, explicando la correspondiente curva. El análisis de las fracciones condensadas en el cátodo indica la existencia de Pd_2Ge no disociado.

En el caso del cobalto se han detectado los siguientes compuestos: a los 5 s Co_2GeO_4 y CoO ; a los 15 s cobalto metal y CoGe , el cual permanece en el electrodo a los 30 s. Las cargas excitadas durante 45 s sólo han permitido identificar espaciados pertenecientes al grafito. Por otra parte, existen varias interferencias que impiden confirmar la presencia de Ge y CoGe a los 5 s y la del CoO a los 15 s. La explicación de esta curva no parece distinta de la sugerida para el paladio; el máximo inicial tiene, fundamentalmente, el mismo origen que para otros elementos, mientras que el segundo no se presenta hasta que se alcanzan las condiciones que permiten la volatilización del cobalto metal o del CoGe .

La curva de volatilización-excitación del titanio (figura 12) indica que este elemento pasa al plasma del arco desde el comienzo de la descarga. Teniendo en cuenta el caracter refractario del TiO_2 , especie que se encuentra inicialmente en la carga anódica, este hecho sólo puede explicarse mediante un proceso de arrastre. A los 10 s parece iniciarse la formación de TiC , el cual ha sido plenamente identificado a los 25, 40 y 55 s. Este carburo coexiste con el óxido inicial durante todo el periodo de combustión; su punto de fusión es 3140°C , lo que explica que el agotamiento del titanio no se produzca hasta los 65 s. La formación de dicho carburo (57) (58) debe producirse según la reacción.



En lo que respecta al aluminio (figura 1), la proximidad de las líneas $\text{Al I } 2652,49$ y $\text{Ge I } 2651,58$ impide obtener conclusiones sobre el correspondiente proceso de volatilización-excitación. A los 10 s y 30 s parece muy probable la existencia de Al_2GeO_5 en la carga del electrodo.

Según se ha deducido de los estudios de volatilización-excitación del germanio, este elemento ejerce una acción efectiva en el arco durante unos 30 s, teniendo lugar su volatilización más intensa durante los diez primeros segundos. El análisis de las cargas GeO_2 : grafito (1:1) excitadas 10 s y 20 s ha permitido detectar la

existencia de germanio metal, tal como se ha indicado anteriormente. La reducción del óxido puede tener lugar según se ha citado en 4.4.1.2. A partir de los diagramas de difracción correspondientes a las mezclas de las especies Al_2O_3 , CaCO_3 , Fe_2O_3 , Mn_3O_4 , SiO_2 y TiO_2 con GeO_2 y grafito en las proporciones 1:3:3, excitadas durante tiempos comprendidos entre 5 s y 30 s, se ha obtenido la misma conclusión respecto a la formación del referido elemento metálico.

4.4.3. Estudio de las eficiencias de emisión de las líneas analíticas.

4.4.3.1. Efecto general de la matriz alcalina CaCO_3 : K_2CO_3 : Na_2CO_3 .

Se ha realizado un estudio para conocer el origen de los cambios de intensidad de las líneas analíticas, producidos por la acción de la matriz alcalina (A) sobre los elementos Fe, Mg, Mn, Si y Ti, en presencia de GeO_2 como regulador, (tabla 6). Los elementos P y Ca experimentan influencias mucho menores, especialmente el primero, y no se ha considerado necesario explicarlas, ya que, por otra parte, la reproducibilidad de las medidas no es demasiado satisfactoria. Los efectos de la matriz C sobre el Na se estudian independientemente en 4.4.3.2.

En primer lugar, se han obtenido, por sextuplicado, las curvas de volatilización-excitación de los elementos de interés en presencia de la referida matriz. En ningún caso se han observado incrementos en los tiempos necesarios para completar el proceso de volatilización excitación, lo que permite descartar una integración incompleta de la curva de cada elemento como causa de las diferencias de intensidad estudiadas.

Por tanto, la explicación de los mencionados cambios de intensidad se ha buscado en las modificaciones de las poblaciones atómicas e iónicas, producidas por la variación del grado de ionización, y en la influencia de la temperatura del plasma sobre el proceso de excitación.

Para deducir la variación teórica de intensidad de cada línea analítica que debería producir la matriz A, se ha aplicado el método descrito en 4.1.11. Primeramente se han hallado los factores de volatilización-excitación (\mathcal{E}) a partir de las correspondientes curvas, mediante integración por pesada. En la tabla 56 se indican los valores deducidos para los distintos elementos, en ausencia y en presencia de dicha matriz, (\mathcal{E}_a y \mathcal{E}_b , respectivamente).

El cálculo de los valores del grado de ionización de cada elemento se ha llevado a cabo mediante la ecuación $[17]$, utilizando los datos de temperatura y de presión electrónica del plasma hallados con la especie termométrica en el ánodo y en el cátodo. En las tablas 57 y 58 vienen dados los resultados obtenidos. De la comparación

TABLA 56

Factores de volatilización-excitación (\mathcal{E}), con la mezcla reguladora GeO_2 : grafito (1:1)

Intervalo de tiempo (s)	Fe 2739,55		Mg 2795,53		Mn 2576,10		Si 2987,65		Ti 3078,64	
	\mathcal{E}_a	\mathcal{E}_b	\mathcal{E}_a	\mathcal{E}_b	\mathcal{E}_a	\mathcal{E}_b	\mathcal{E}_a	\mathcal{E}_b	\mathcal{E}_a	\mathcal{E}_b
0 - 10	0,34	0,36	0,52	0,62	0,41	0,45	0,58	0,50	0,28	0,30
10 - 20	0,41	0,50	0,41	0,33	0,44	0,48	0,36	0,42	0,36	0,36
20 - 30	0,23	0,12	0,07	0,05	0,15	0,07	0,04	0,06	0,26	0,26
30 - 40	0,02	0,02					0,02	0,02	0,10	0,08

a, en ausencia de la matriz A; b, en presencia de dicha matriz

de estas tablas se infiere que los valores del grado de ionización hallados en ausencia de la matriz alcalina son bastante concordantes; por el contrario, los deducidos en presencia de dicha matriz dependen significativamente del electrodo en que se introduce la especie, ya que, según se ha discutido en 4.4.1., el plasma se desplaza hacia la zona catódica. Por otra parte, la volatilización algo más rápida de la especie en el ánodo en presencia de la referida matriz, ha impedido obtener datos de temperatura, presión electrónica y grado de ionización, para tiempos superiores a 20 s.

TABLA 57

Grados de ionización con la mezcla reguladora
 GeO_2 : grafito (especie en ánodo)

	Intervalo de tiempo (s)	β_i				
		Fe	Mg	Mn	Si	Ti
GeO_2 : grafito (1:1)	0 - 10	0,29	0,45	0,44	0,09	0,77
	10 - 20	0,47	0,64	0,63	0,17	0,88
	20 - 30	0,53	0,69	0,68	0,20	0,91
Matriz A: GeO_2 : grafito (1:20:19)	0 - 10	0,27	0,42	0,42	0,08	0,76
	10 - 20	0,56	0,71	0,70	0,22	0,91
	20 - 30	-	-	-	-	-

TABLA 58

Grados de ionización con la mezcla reguladora
 GeO_2 : grafito (especie en cátodo)

	Intervalo de tiempo (s)	β_i				
		Fe	Mg	Mn	Si	Ti
GeO_2 : grafito (1:1)	0 - 10	0,33	0,49	0,48	0,10	0,80
	10 - 20	0,44	0,61	0,61	0,15	0,87
	20 - 30	0,49	0,66	0,66	0,18	0,90
	30 - 40	0,59	0,74	0,73	0,24	0,92
	40 - 50	0,66	0,79	0,79	0,30	0,94
	50 - 60	0,71	0,83	0,82	0,35	0,95
Matriz A: GeO_2 : grafito (1:20:19)	0 - 10	0,36	0,52	0,52	0,11	0,82
	10 - 20	0,48	0,64	0,63	0,17	0,87
	20 - 30	0,59	0,74	0,73	0,25	0,92
	30 - 40	0,64	0,77	0,77	0,29	0,93
	40 - 50	0,60	0,75	0,74	0,25	0,92
	50 - 60	0,55	0,70	0,70	0,21	0,90

Teniendo en cuenta estos hechos, y considerando los tiempos de integración empleados en el método analítico (30 s para los elementos Mg y Mn y 40 s para Fe, Si y Ti), se ha considerado más conveniente emplear los resultados deducidos con la especie en el cátodo para calcular las variaciones teóricas de las intensidades de línea; evidentemente, los valores de la temperatura del

plasma introducidos en la ecuación [23] son los indicados en la tabla 49. Por otra parte, los potenciales de excitación de las líneas analíticas se relacionan en la tabla 59.

TABLA 59

Potenciales de excitación de las líneas analíticas

Elemento y espectro	Longitud de onda (Å)	v_{exc} (V)
Al I	2652,48	4,67
Ca II	3933,66	3,15
Ca I	4425,44	4,68
Fe II	2739,55	5,51
Mg II	2795,53	4,43
Mn II	2576,10	4,81
Na I	3302,37	3,75
P I	2149,14	7,18
Si I	2987,65	4,93
Ti II	3078,64	4,05

Las relaciones de las intensidades teóricas $(I_a/I_b)_t$, calculadas a partir de la citada ecuación, vienen dadas en la tabla 60, junto con los valores experimentales $(I_a/I_b)_e$ deducidos aplicando la ecuación [1] a los resultados de la tabla 6. En la misma tabla 60 se incluyen los cocientes de las eficiencias de emisión, que se han deducido a partir de la ecuación [24].

TABLA 60

Valores teóricos y empíricos de la relación de intensidades de línea y cocientes de las eficiencias de emisión, con la mezcla reguladora GeO_2 : grafito (1:1)

	Fe 2739,55	Mg 2795,53	Mn 2576,10	Si 2987,65	Ti 3078,64
$(I_a/I_b)_t$	0,68	0,88	0,78	0,93	0,75
$(I_a/I_b)_e$	1,39	1,37	1,33	1,29	1,37
τ_a/τ_b	2,04	1,56	1,71	1,39	1,83

t, valores teóricos; e, valores empíricos; a, en ausencia de la matriz A; b, en presencia de dicha matriz

Los valores teóricos de la relación $(I_a/I_b)_t$ indican que debe producirse un incremento de las intensidades de línea estudiadas en presencia de la matriz A. Ello es consecuencia de que la temperatura media del plasma (6285 K para un periodo de combustión de 30 s, o 6271 K para un tiempo de 40 s) es mayor que la correspondiente a la mezcla reguladora pura (6010 K en los primeros 30 s, o 6038 K en 40 s). Las variaciones del grado de ionización no son significativas, durante los 20 s iniciales, para ninguno de los elementos considerados; en el caso del titanio este hecho se observa durante el periodo completo de volatilización-excitación. Por tanto, y teniendo en cuenta los valores ξ de la tabla 56, es evidente que la causa fundamental del citado incremento sería la variación del término exponencial de Boltzmann en la ecuación [21] (que expresa la intensidad de una línea espectral en función de los parámetros del plasma) y, por consiguiente, en la ecuación [23].

Los valores empíricos de la relación (I_a/I_b) indican, sin embargo, que las intensidades de las líneas analíticas disminuyen en presencia de la matriz considerada. Este hecho ha sido plenamente confirmado, tanto en los estudios de volatilización-excitación como mediante integración de las respectivas señales, en tres experiencias independientes. La explicación de tan importante diferencia entre los resultados teóricos y los experimentales debe ser la indicada en el apartado 4.1.11., es decir, insuficiencia del parámetro de transporte (10^{β_i}) para dar cuenta

de un conjunto de fenómenos extraordinariamente complejo, y distinto para cada elemento y matriz. Por otra parte, debe tenerse presente que los resultados obtenidos con una sólo línea espectral no corresponden sino a una de las múltiples posibilidades de evaluar este conjunto de fenómenos para un elemento dado. Cada transición tiene sus propias características espectrofísicas, y, al ser el arco de corriente continua una fuente de excitación heterogénea, la información obtenida con cada una de ellas es incompleta.

Los valores τ_a/τ_b de la tabla 60 indican que la eficiencia de emisión de las líneas espectrales consideradas es mucho mayor en ausencia de la matriz alcalina (A). Este hecho se debe a variaciones importantes del proceso de transporte, según se ha indicado anteriormente.

4.4.3.2. Efecto de la matriz alcalina $\text{CaCO}_3 : \text{K}_2\text{CO}_3$ sobre la línea Na I 3302,37.

La adición del 2,5% de matriz alcalina C a la mezcla GeO_2 : grafito (1:1) se traduce en un incremento del 69,3% para la intensidad de la línea analítica del sodio, según se indica en la tabla 6. La volatilización-excitación total de este elemento en presencia de dicha matriz tiene lugar en los primeros 35 s, mientras que sin ella termina 5 s antes (figura 46); en el primer caso el máximo es más intenso.

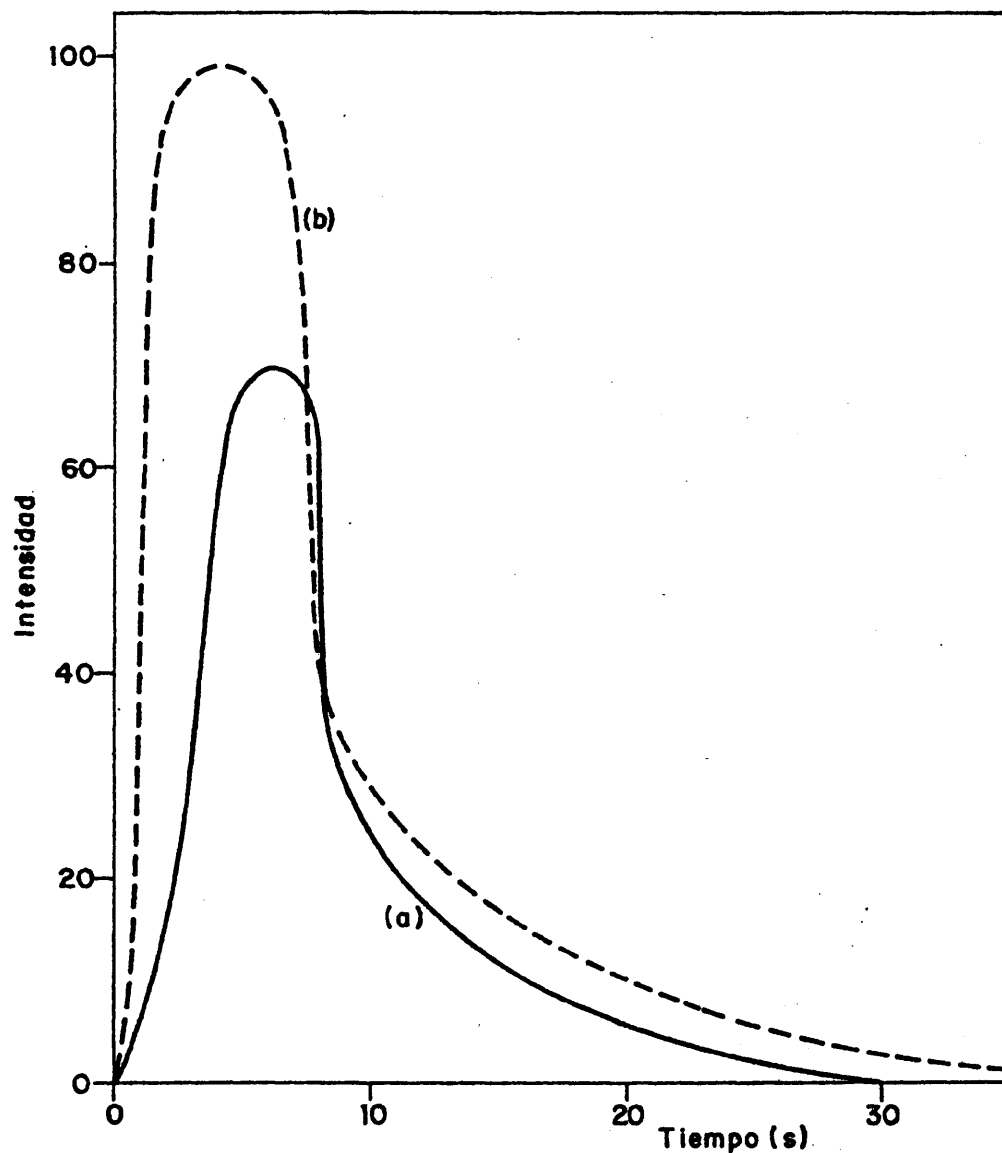


FIG. 46.- CURVAS DE VOLATILIZACION-EXCITACION DEL SODIO CON LA MEZCLA REGULADORA GeO_2 :GRAFITO (1:1); (a) SIN MATRIZ INTERFERENTE, (b) CON MATRIZ INTERFERENTE (Ca y K).

En la tabla 61 se indican los factores de volatilización-excitación (\mathcal{E}) para los distintos intervalos de tiempo, hallados sin y con la referida matriz C (condiciones a y b, respectivamente).

TABLA 61

Factores de volatilización-excitación (\mathcal{E}) de la línea Na I 3302,37, con la mezcla reguladora GeO_2 :grafito (1:1)

<u>Intervalo de tiempo (s)</u>	<u>(\mathcal{E})_a</u>	<u>(\mathcal{E})_b</u>
0 - 10	0,72	0,75
10 - 20	0,23	0,18
20 - 30	0,05	0,06
30 - 40	0,00	0,01

a, en ausencia de la matriz C; b, en presencia de dicha matriz

Los elementos alcalinos adicionados (calcio y potasio) dan lugar a una disminución de la temperatura durante los primeros 10 s; sin embargo, en los siguientes intervalos el valor de este parámetro del plasma aumenta o disminuye con respecto a la mezcla pura, según se consideren los valores hallados con la especie en el cátodo o en el ánodo, respectivamente, (tablas 47 y 49). Este hecho puede ser debido al desplazamiento del arco hacia la región cátódica, donde se volatilizan fracciones condensadas anteriormente.

Para calcular el grado de ionización se ha empleado la ecuación [17]. En la tabla 62 se resumen los resultados obtenidos en ausencia y en presencia de la matriz alcalina C. Como puede observarse, todos los valores relacionados son más altos que los encontrados en presencia de la mezcla reguladora Li_2CO_3 : grafito, lo que se explica teniendo en cuenta el mayor potencial de ionización del germanio, que se traduce en una menor concentración electrónica del plasma.

Para calcular la variación teórica de la intensidad de la línea Na I 3302,37 que debería producir la adición de la citada matriz alcalina, se ha hecho uso del procedimiento descrito en 4.1.11. Empleando la ecuación [23] y aplicando posteriormente la expresión [24] a los valores $(I_a/I_b)_t$ obtenidos, con la especie en el ánodo o en el cátodo, se han calculado los cocientes de la eficiencia de emisión de dicha línea, que se indican en la tabla 63. El valor empírico de la relación (I_a/I_b) es 0,59.

El potencial de ionización del sodio es pequeño (5,14 V), por lo que, en las condiciones de temperatura y concentración electrónica que prevalecen en el plasma del arco con la mezcla reguladora GeO_2 : grafito, el grado de ionización de dicho elemento es muy alto. Las variaciones de temperatura sólo tienen un efecto apreciable, en este caso, en lo que respecta al término exponencial de la ecuación de Boltzman y, por ello, la intensidad teórica de la línea Na I 3302,37 sigue, fundamentalmente, los

TABLA 62

Grado de ionización (β_i) del sodio con la mezcla reguladora GeO_2 : grafito

Intervalo de tiempo (s)	Especie termométrica y manométrica en ánodo		Especie termométrica y manométrica en cátodo	
	GeO_2 :grafito (1:1)	Matriz C: GeO_2 :grafito (1:20:19)	GeO_2 :grafito (1:1)	Matriz C: GeO_2 :grafito (1:20:19)
0 - 10	0,96	0,96	0,97	0,96
10 - 20	0,98	0,98	0,98	0,98
20 - 30	0,99	0,99	0,99	0,98
30 - 40	-	-	0,99	0,99

Valores teóricos de la relación de intensidades de la línea Na I 3302,37 y cocientes de las eficiencias de emisión, con la mezcla reguladora GeO_2 : grafito (1:1)

	Especie en ánodo	Especie en cátodo
$(I_a/I_b)_t$	1,28	1,04
τ_a/τ_b	0,46	0,57

cambios de este término. Sin embargo, en la práctica, se deduce la gran importancia de los fenómenos de transporte en la eficiencia de emisión de esta línea, los cuales llegan a modificar algunas características del arco. Los valores τ_a/τ_b de la tabla 63 expresan la mejor eficiencia de emisión en presencia de la matriz C, cuyas causas pueden ser algunas de las indicadas anteriormente en 4.4.1., a saber: mayor estabilidad inicial del arco y volatilización de las fracciones condensadas en el cátodo.

CONCLUSIONES

5. CONCLUSIONES.

1ª.- Se propone un método para la determinación de Al, Ca, Fe, Mg, Mn, Na, P, Si y Ti en materiales geológicos de interés en la prospección y el beneficio del uranio, mediante la técnica de espectroscopía óptica de emisión de lectura directa, empleando arco de corriente continua entre electrodos de grafito.

Se ha estudiado la eficiencia de las especies Ag_2O , BaCO_3 , Bi_2O_3 , CuF_2 , CuO , Ga_2O_3 , GeO_2 , grafito, K_2CO_3 , $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Li_2CO_3 , Ni, PbS , Sb_2O_4 , SrCO_3 , Tl_2O_3 y ZnO como reguladores espectroquímicos, habiéndose deducido que la reducción más completa de los efectos de matriz se obtiene con Li_2CO_3 o SrCO_3 , si bien ninguno de ellos es satisfactorio para la totalidad de los elementos considerados.

La dilución de la muestra con estos dos compuestos y polvo de grafito en las proporciones 1:10:10:20, respectivamente, da lugar a los mejores resultados, excepto para el fósforo, cuya determinación se lleva a cabo utilizando PbS como regulador, en lugar de los citados anteriormente. La acción de las especies seleccionadas se complementa con el empleo de Co, In, Li y Sr como patrones internos, consiguiéndose exactitudes y precisiones adecuadas.

2ª.- Las experiencias relativas a la determinación del uranio por espectrometría de fluorescencia de rayos X, han permitido deducir la distinta eficiencia de las radiaciones del espectro primario como patrones internos o líneas de referencia. La corrección más satisfactoria de los efectos de absorción se obtiene con la radiación $\text{MoK}\beta_{1,3}$ dispersada incoherentemente por la muestra (dispersión Compton); sin embargo, esta línea no corrige los efectos de matriz producidos por la variación del tamaño de partícula, por lo que se opera a un diámetro uniforme de unos 60 μm , que proporciona la mejor sensibilidad.

3ª.- De los estudios realizados con las mezclas reguladoras Li_2CO_3 :grafito (1:1), SrCO_3 :grafito (1:1) y GeO_2 :grafito (1:1), se infiere que existen regímenes del arco muy diferentes hasta que se produce el agotamiento de la carga del electrodo. En líneas generales son los siguientes:

1º) Establecimiento de las condiciones de equilibrio de la descarga, caracterizado por la alta velocidad de volatilización de la carga anódica.

2º) Periodo estable, controlado por el regulador espectroquímico al volatilizarse desde la superficie del ánodo.

3º) Régimen de inestabilidad creciente, en el que la conductividad del arco depende de la vaporización de las fracciones ocluidas durante el proceso de difusión; alcanzándose finalmente el régimen de electrodos sin carga.

4ª.- Se ha demostrado la posibilidad de conocer importantes características del proceso de volatilización-excitación de los reguladores espectroquímicos, partiendo de las medidas de la diferencia de potencial entre los electrodos. Así, es factible evaluar la duración del periodo estable de la descarga controlado por el regulador y deducir cuando tiene lugar el agotamiento de éste en el ánodo.

5ª.- Entre los fenómenos que se producen en el arco de corriente continua, la difusión de especies hacia el interior del ánodo tiene considerable importancia para los elementos litio y estroncio. En ambos casos la volatilización de las fracciones difundidas da lugar a los siguientes hechos: por una parte, se distorsiona la geometría del plasma, debido al caracter errático del proceso; por otra, se prolonga el control de los parámetros fundamentales (temperatura y presión electrónica), cuando se produce el agotamiento de dichos elementos en la carga anódica.

Las fracciones condensadas en el cátodo también originan importantes alteraciones en el arco, como consecuencia de su posterior volatilización.

6ª.- En cuanto a las reacciones termoquímicas que tienen lugar en el seno de la carga anódica, se ha deducido, mediante difracción de rayos X, la formación de las siguientes especies:

- a) LiAlO_2 , LiAl_5O_8 , Co, CoO, Fe, In, Mn, MnO, SiC, Li_2SiO_3 , Li_4SiO_4 , Li_2TiO_3 y $7\text{TiO}_2 \cdot \text{Li}_2\text{O}$, empleando Li_2CO_3 como regulador espectroquímico.
- b) SrAl_2O_4 , $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, Co, CoO, α -Fe, FeC, Fe_3O_4 , In, MnO, Mn_5C_2 , Mg_2C_3 , $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$, SiC, SrSiO_3 , Sr_2SiO_4 , TiC, SrTiO_3 y $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$, utilizando SrCO_3 .
- c) Al_2GeO_5 , CaGeO_3 , CaGe_2O_5 , Co, CoO, CoGe, Co_2GeO_4 , FeC, Fe_3O_4 , Ge, $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$, MgGeO_3 , Mg_2GeO_4 , MnO, Mn_2GeO_4 , Na_2GeO_3 , PdGe, Pd_2Ge , SiC y TiC, en presencia de GeO_2 .

Se ha comprobado que la forma de las curvas de volatilización-excitación de los elementos estudiados no siempre está relacionada con el proceso de formación o con las constantes termofísicas de alguna de las especies presentes en el electrodo. El arrastre de material hacia distintas regiones del arco, especialmente durante el periodo de estabilización de la descarga, tiene una importancia considerable.

7ª.- Como nueva aportación a la medida de la temperatura y de la presión electrónica del plasma por el procedimiento de las dos líneas, se ha estudiado la introducción de la especie termométrica y manométrica (hierro) en el contraelectrodo (cátodo). Los valores de referencia se han deducido, en experiencias independientes, empleando otras especies (cinc y magnesio, respectivamente) adicionadas a la carga anódica; se han utilizado pares de líneas cuyas constantes espectrofísicas se conocen con gran exactitud. Se ha confirmado la bondad de hierro como especie termométrica y manométrica, proponiéndose nuevos pares de líneas: Fe I 3222,07/Fe I 3075,72; Fe II 2746,48/Fe I 2735,48; Fe II 2746,48/Fe I 2806,98 y Fe II 2755,74/Fe I 2735,48.

Los valores de las relaciones de gA deducidos empíricamente difieren de forma significativa al cambiar la composición del plasma, especialmente para los pares de líneas manométricos, lo que se explica teniendo en cuenta la heterogeneidad de la fuente. En el caso del par termométrico Fe I 3222,07/Fe I 3075,72 el valor más probable es $7,3 \text{ (s}^{-1}\text{)}$.

8ª.- La temperatura media del plasma del arco durante los periodos de volatilización-excitación controlados por los reguladores espectroquímicos Li_2CO_3 , SrCO_3 o GeO_2 es 5798, 5908 y 6015 (K), respectivamente; siendo $6,1 \cdot 10^{-3}$, $1,7 \cdot 10^{-3}$ y $1,3 \cdot 10^{-3}$ (atm) los valores medios

de la presión electrónica; $7,8 \cdot 10^{15}$, $2,1 \cdot 10^{15}$ y $1,5 \cdot 10^{15}$ (cm^{-3}) los de la concentración electrónica, y 0,73, 0,96 y 0,21 los del grado de ionización de los elementos litio, estroncio y germanio.

9ª.- La máxima variación de la temperatura del plasma mientras existe suficiente concentración de regulador en el electrodo es siempre del orden de 300 K. Por consiguiente, los distintos valores de este parámetro no explican la mejor acción reguladora de las especies Li_2CO_3 y SrCO_3 con respecto a la del GeO_2 .

La eficiencia de los reguladores estudiados está relacionada con su velocidad de volatilización; como consecuencia, el Li_2CO_3 y el SrCO_3 resultan más adecuados que el GeO_2 para reducir la magnitud de los efectos de matriz, en nuestras condiciones de trabajo. La presencia efectiva de los elementos metálicos de estas especies en el plasma se mantiene, por término medio, durante 68, 57 y 30 (s), respectivamente.

10ª.- Se ha desarrollado un procedimiento para el cálculo de las eficiencias relativas de emisión de las líneas espectrales, teniendo en cuenta el proceso de transporte de material en el arco. La ecuación propuesta para deducir la variación teórica de intensidad que debería ser producida por un cambio de los parámetros fundamentales del plasma es

$$\frac{I_a}{I_b} = \frac{\sum_{x=1}^{x=n} \epsilon_a \left[(1-\beta_i) \cdot 10^{-\beta_i} \cdot 10^{-(5040/T)(V_{exc})_q} \right]_{a_x}}{\sum_{x=1}^{x=n} \epsilon_b \left[(1-\beta_i) \cdot 10^{-\beta_i} \cdot 10^{-(5040/T)(V_{exc})_q} \right]_{b_x}}$$

donde I expresa la intensidad de determinada línea (de átomo neutro) en las condiciones a y b, ϵ la fracción de elemento volatilizado y excitado en cada intervalo de tiempo (1 a n), β_i el grado de ionización del elemento emisor, T la temperatura absoluta de la fuente y $(V_{exc})_q$ el potencial de excitación de dicha línea. En el caso de una línea de átomo ionizado, es necesario sustituir el factor correspondiente a la población atómica $(1-\beta_i)$ por el relativo a la población iónica (β_i) .

11ª.- La adición de los elementos de pequeño potencial de ionización (Ca y K) al Li_2CO_3 se traduce en una disminución del grado de ionización del sodio y, por tanto, en un incremento de su población atómica; sin embargo, en ausencia de los primeros el proceso de transporte del elemento estudiado es más favorable. La eficiencia de emisión de la línea Na I 3302,37 está relacionada con ambos hechos.

En el caso del GeO_2 , el grado de ionización del sodio es siempre muy alto y la influencia del Ca y del K sólo se aprecia en el término exponencial de la ecuación de Boltzmann, habiéndose deducido una mejor eficiencia de emisión de la línea Na I 3302,37 en presencia de los citados elementos.

12ª.- Finalmente, del estudio realizado en presencia de GeO_2 para conocer el origen de la disminución de intensidad de las líneas analíticas de los elementos Fe, Mg, Mn, Si y Ti (debida a la acción del Ca, K y Na), se infiere la enorme importancia del proceso de transporte. La eficiencia de emisión de dichas líneas es mucho mayor en ausencia de los elementos de bajo potencial de ionización mencionados, al contrario de lo que se deduce atendiendo a la variación de los parámetros fundamentales del plasma (temperatura y grado de ionización).

BIBLIOGRAFIA

6. BIBLIOGRAFIA.

- (1) MARTIN-DELGADO, J. y MITTARD LEDESMA, F.; *Energía Nuclear* 20, 335, (1976).
- (2) AHRENS, L.H. y TAYLOR, S.R.; "Spectrochemical Analysis" (2nd. ed.), Addison-Wesley Publishing Co., Reading, Massachusetts, (1961).
- (3) HAWLEY, J.E. y MAC DONALD, G.; *Geochim. Cosmochim. Acta* 10, 197, (1956).
- (4) CAMERON, E.M. y HORTON, R.E.; *Chem. Geol.* 2, 135, (1967).
- (5) ROUBAULT, M., DE LA ROCHE, H. y GOVINDARAJU, K.; *Sciences de la Terre* 9, 339, (1964).
- (6) ANNELL, C.S. y HELZ, A.W.; *Geochim. Cosmochim. Acta* 34, 991, (1970).
- (7) TYMCHUK, P., RUSSELL, D.S. y BERMAN, S.S.; *Appl. Spectroscopy* 17, 163, (1963).
- (8) GOVINDARAJU, K., MEVELLE, G. y CHOUARD, CH.; *Anal. Chem.* 48, 1325, (1976).
- (9) MEGGERS, W.F., CORLISS, C.H. y SCRIBNER, B.F.; "Tables of Spectral - Line Intensities. Part. I - Arranged by Elements. Part II - Arranged by Wavelengths", National Bureau of Standards Monograph 145, (1975).
- (10) HARRISON, R.G.; "Wavelength Tables with Intensities in Arc, Spark or Discharge tube", Massachusetts Institute of Technology, John Wiley and Sons, Inc., New York, (1939).

- (11) BERMUDEZ, J.; "Teoría y práctica de la espectroscopía de rayos X", Alhambra, Madrid, (1967), pág. 166.
- (12) ANDERMANN, G. y KEMP, J.W.; Anal. Chem. 30, 1306, (1958).
- (13) CULLEN, T.J.; Anal. Chem. 34, 812, (1962).
- (14) CHAMPION, K.P.; Report AAEC/TM552, (1970).
- (15) TAYLOR, D.L. y ANDERMANN, G.; Anal. Chem. 43, 712, (1971).
- (16) PYKE, J.G.; Anal. Chim. Acta 58, 234, (1972).
- (17) CLARK, N.H. y MITCHELL, R.; X-Ray Spectrometry 2, 47, (1973).
- (18) TAYLOR, D.L. y ANDERMANN, G.; Appl. Spectroscopy 27, 352, (1973).
- (19) de KREUK, H.; Proc. XVIII Colloquium Spectroscopicum Internationale, Grenoble, (1975), vol. 1, pág. 125.
- (20) MARGOSHES, M.; Appl. Spectroscopy 21, 92, (1967).
- (21) ZADGORSKA, Z., KRASNOBAEVA, N. y APOSTOLOV, D.; Spectrochim. Acta 30B, 527, (1975).
- (22) MELLICHAMP, J.W.; Anal. Chem. 37, 1211, (1965).
- (23) BOUMANS, P.W.J.M.; "Theory of Spectrochemical Excitation", Hilger and Watts, London, (1966).
- (24) AVNI, R.; Spectrochim. Acta 23B, 597, (1968).
- (25) BRIL, J. y DUVERNEUIL, G.; Spectrochim. Acta 25B, 21, (1970).

- (26) "Index (Inorganic) to the Powder Diffraction File 1972", Joint Committee on Powder Diffraction Standards, PDIS-22i, Swarthmore, Pennsylvania, (1972).
- (27) DECKER, R.S. y EVE, D.J.; Appl. Spectroscopy 23, 497, (1969).
- (28) BOUMANS, P.W.J.M. y MAESSEN, P.J.M.J.; Spectrochim. Acta 24B, 585, (1969).
- (29) BOUMANS, P.W.J.M.; Spectrochim. Acta 23B, 805, (1968).
- (30) FRANK-KAMENETSKII, D.A.; "Plasma: The Fourth State of Matter", MacMillan, New York (1972).
- (31) A.S.T.M. Committee E-2; "Methods Emission Spectrochemical Analysis", American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 4^a ed., (1964), pág. 75.
- (32) SCHUTTEVAER, J.W. y SMIT, J.A.; Physica 10, 502, (1943).
- (33) BERTHELOT, C.; Spectrochim. Acta 19, 1323, (1963).
- (34) de GALAN, L.; J. Quant. Spectry. Radiative Transfer 5, 735, (1965).
- (35) BOUMANS, P.W.J.M. y de GALAN, L.; Anal. Chem. 38, 674, (1966).
- (36) VUKANOVIC, V., IKONOMOV, N. y PAVLOVIĆ, B.; Spectrochim. Acta 26B, 95, (1971).
- (37) BELYAEV, Yu. I., VAINSTEIN, E.E. y KOROLEV, V.V.; Journ. Anal. Chem. USSR 14, 161, (1959).
- (38) VUKANOVIC, V.; Rev. de Jena 10, 280, (1974).

- (39) de GALAN, L. y BOUMANS, P.W.J.M.; Proc. XII Colloquium Spectroscopicum Internationale, Exeter, (1965), pág. 179.
- (40) MARITZ, F.R. y STRASHEIM, A.; Appl. Spectroscopy 18, 97, (1964).
- (41) DECKER, R.J. y EVE, D.J.; Appl. Spectroscopy 22, 13, (1968).
- (42) KRASNOBAEVA, N. y ZADGORSKA, Z.; Spectrochim. Acta 29B, 191, (1974).
- (43) BOUMANS, P.W.J.M.; The Spex Speaker 7, 6, (1962).
- (44) AVNI, R. y BOUKOBZA, A.; Appl. Spectroscopy 23, 483, (1969).
- (45) DECKER, R.J.; Spectrochim. Acta 28B, 339, (1973).
- (46) CORLISS, C.H. y BOZMAN, W.R.; "Experimental Transition Probabilities for Spectral Lines of Seventy Elements, N.B.S. Monograph, Washington D.C., (1962).
- (47) MELICHAMP, J.W.; Appl. Spectroscopy 21, 23, (1967).
- (48) DECKER, R.J. y KOBUS, H.J.; Proc. XVIII Colloquium Spectroscopicum Internationale, Grenoble, (1975), vol. 1, pág. 143.
- (49) HOLDT, G.; Appl. Spectroscopy 16, 96, (1962).
- (50) PAVLOVIC, B., IKONOMOV, N., VUKANOVIĆ, V. y TODOROVIĆ, M.; Spectrochim. Acta 26B, 123, (1971).
- (51) PASCAL, P.; "Nouveau Traité de Chimie Minérale", Masson et Cie., Paris, (1966), vol. II, 1^{er} fascicule, pág. 146.

- (52) SCHROLL, E.; Z. Anal. Chem. 198, 40, (1963).
- (53) de GALAN, L., SMITH, R. y WINEFORDNER, J.D.; Spectrochim. Acta 23B, 521, (1968).
- (54) ROCA, M.; "Análisis Espectroquímico de Lectura Directa de Materiales de Interés Nuclear", (Tesis). Universidad de Madrid, (1962).
- (55) RUSHTON, B.J. y NICHOLLS, G.D.; Spectrochim. Acta 9, 287, (1957).
- (56) PEARSE, R.W.B. y GAYDON, A.G.; "The identification of Molecular Spectra" (3rd. ed.), Chapman and Hall Ltd., London, (1963).
- (57) NICKEL, H.; Spectrochim. Acta 23B, 323, (1968).
- (58) RAUTSCHKE, R.; Spectrochim. Acta 23B, 55, (1967).
- (59) RAJIĆ, S.; Z. Anal. Chem. 246, 111, (1969).
- (60) FRISQUE, A.J.; Anal. Chem. 29, 1277, (1957).
- (61) DIAZ-GUERRA, J.P.; Anales Real Soc. Españ. Fís. Quím. (Química), 67, 135, (1971).
- (62) SNEED, M.C. y BRASTED, R.C.; "Comprehensive Inorganic Chemistry", D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton, New Jersey, (1958), vol. VII, pág. 194.